Friedrich Czapek

Biochemie der Pflanzen

Dritte Auflage

Erster Band



Jena, Verlag von Gustav Fischer




MBL/WHOI
0 0301 0044178 4



BIOCHEMIE DER PFLANZEN

VON

DR. PHIL. ET MED. FRIEDRICH CZAPEK
O. Ö. PROFESSOR DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DER PFLANZEN,
UND VORSTAND DES PFLANZENPHYSIOLOGISCHEN INSTITUTES
DER K. K. DEUTSCHEN UNIVERSITÄT IN PRAG

DRITTE, UNVERÄNDERTE AUFLAGE

ERSTER BAND

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT



JENA
VERLAG VON GUSTAV FISCHER
1922

Herrn
Prof. Dr. **Franz Hofmeister**
in Straßburg

Herrn
Geh. Hofrat Prof. Dr. **W. Pfeffer**
in Leipzig

in Dankbarkeit zugeeignet.



Vorwort zur ersten Auflage.

Das vorliegende Werk ist aus dem Wunsche des Verfassers, bei seinen physiologischen Studien eine möglichst vollständige und kritisch gesichtete Sammlung des pflanzenbiochemischen Tatsachenmateriales zu besitzen, entstanden. Es wendet sich auch in erster Linie wieder an diejenigen, welche auf dem Gebiete der chemischen Physiologie der Pflanzen wissenschaftlich tätig sind. Da verschiedene andere Wissenschaften, wie organische Chemie, Agrikulturchemie und Pflanzenbau, medizinische Physiologie und Bacteriologie, landwirtschaftliche und technische Mikrobiologie, Pharmacie mit der chemischen Pflanzenphysiologie durch zahlreiche Berührungspunkte verbunden sind, so wird es vielleicht auch anderweitig Nutzen stiften. Es ist als bedeutsames Zeichen der Zeit mit Freude zu begrüßen, daß die Vertreter der medizinischen Physiologie und Pathologie gegenwärtig mit größter Aufmerksamkeit die Fortschritte der botanischen Physiologie verfolgen. In Erkenntnis der ungemein großen wechselseitigen Bedeutung näherer Beziehungen zwischen Tier- und Pflanzenphysiologie war ich auch meinesteils bemüht, die Wichtigkeit der tierphysiologischen Methoden und Tatsachen für den Botaniker an allen geeigneten Stellen möglichst in den Vordergrund zu rücken.

Für den Anfänger auf dem Gebiete der botanischen Physiologie als Lehrbuch, ist das Werk nicht gedacht. Es setzt die Kenntnisse in Botanik und Chemie, soweit sie in den theoretischen und praktischen Universitätsvorlesungen erworben werden, voraus, und soll besonders als Nachschlagebuch und Literaturrepertorium bei der Orientierung über spezielle Fragen dienen.

Der Grundgedanke meiner Arbeit war: Wie weit gelangt man in der Physiologie mit chemischen Methoden? Es wurde deswegen vielfach auf eine allseitige Erörterung größerer Probleme verzichtet und nur die chemische Seite derselben dargestellt. Dies konnte ich um so eher tun, als wir gegenwärtig in Pfeffers Handbuch der Pflanzenphysiologie ein Werk besitzen, welches nicht nur umfassend alle ernährungsphysiologischen Probleme beleuchtet, sondern auf Dezennien hinaus für die weitere einschlägige Forschung die Richtschnur bilden wird. Aus dem Gesagten ergibt sich auch die Abgrenzung des hier behandelten Stoffes von dem Inhalte der Handbücher der Physiologie.

Das Gebiet der Pflanzenbiochemie ist heute so wenig bearbeitet, und an empfindlichen Lücken so reich, daß das Gefühl des Unbefriedigtseins bei der Zusammenstellung und Sichtung der bekannten Tatsachen hier lebhafter ist als in irgend einem Teile der Botanik. Vielfach sind aber Probleme und Methoden schon heute unmittelbar gegeben, so daß es nur eine Sache des Arbeitseifers ist, unser Wissen erheblich zu ver-

mehren. Die vielen Hinweise in dem vorliegenden Buche mögen daher zu rüstiger Arbeit anspornen.

Der ungewöhnliche Umfang der einschlägigen Literatur bringt es mit sich, daß ich nicht hoffen darf, allerorts sämtliche wichtigen Arbeiten zitiert zu haben. Auch möge aus dem Unterbleiben mancher Zitate nicht auf eine Minderwertigkeit der betreffenden Arbeiten geschlossen werden. Die Bearbeitung eines an Kontroversen so reichen Gebietes bringt es leider mit sich, daß man manches Ding gegen die persönliche Überzeugung im Geiste der gegenwärtig allgemein angenommenen Anschauung darzustellen gezwungen ist, oder daß man sich objektiv referierend verhält, wo man gern Kritik anbringen möchte. Vollständig ist die Literatur bis Juli 1904 berücksichtigt, doch sind auch später erschienene Arbeiten, soweit es möglich war, während des Druckes mit einbezogen worden. Trotz aller aufgewendeter Sorgfalt dürften irrtümliche Angaben an verschiedenen Stellen nicht fehlen. Je brauchbarer sich das Werk erweisen sollte, desto mehr bittet der Verfasser ihn brieflich oder durch Rezensionen auf Fehler und Lücken aufmerksam zu machen, damit letztere, später, etwa in einem Ergänzungshefte, soweit als möglich gut gemacht werden können.

Der Umfang des Buches ist bedeutend größer geworden, als ursprünglich in Aussicht genommen war. Der II. Band, dessen Drucklegung eben begonnen hat, wird mit dem Abschlusse des Werkes die nötigen Sach- und Namenregister sowie die Literaturnachträge bis Ende 1904 bringen.

Herrn Dr. Gustav Fischer spreche ich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und seine Opferwilligkeit bei der Übernahme des Verlages und bei der Ausstattung des Buches meinen aufrichtigen Dank aus.

Prag, am 1. November 1904.

F. Czapek.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die Herausgabe der ersten Auflage dieses Werkes fiel in eine Zeit, die durch das allseits wachgewordene Interesse für pflanzenbiochemische Forschung sowie durch den Mangel an umfassenden literarischen Behelfen für die Grenzgebiete von Pflanzenphysiologie und Chemie für die Aufnahme des Buches sehr günstig war, so daß nicht nur die gesamte Auflage, sondern auch ein anastatischer Neudruck derselben seit einer Reihe von Jahren aus dem Buchhandel verschwunden ist. Wenn der Verfasser nun daran ging, für das vergriffene Werk einen auch die neuen Fortschritte unserer Wissenschaft berücksichtigenden Ersatz zu schaffen, so bedurfte dies neuerlich mehrjähriger angestrengter Arbeit, da nur eine eingreifende Neubearbeitung der meisten Abschnitte dem jetzigen Stande der Kentnisse entsprechen konnte.

Die Stellung des Werkes ist in mancher Hinsicht gegenwärtig günstiger, in anderer Richtung aber schwieriger als vor 9 Jahren.

Damals konnte noch einer der Rezensenten sagen, daß die tierphysiologische Literatur ein Buch von gleichem Ziele nicht besitzt. Heute verfügen wir über eine ganze Anzahl prächtiger Sammelwerke, welche das Arbeiten ungemein erleichtern und die auch dem Verfasser des vorliegenden Buches bei der kritischen Sichtung des Materiales außerordentlich wertvolle Dienste geleistet haben. Nach dem Erscheinen des großen Handbuches der Biochemie des Menschen, welches Oppenheimer herausgegeben hat, folgten die vielbändigen Kompendien, die unter Abderhaldens Ägide erschienen sind, vor allem das unentbehrliche „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden“, weiter das „Biochemische Handlexikon“, welches in mehreren Artikeln für den Pflanzenbiochemiker ein schätzenswertes Hilfsmittel darstellt.

Für den Botaniker wichtig ist die mit enormem Fleiße und größter Gewissenhaftigkeit zusammengetragene Darstellung der Pflanzenstoffe von Wehmer, welche jeder Physiologe voll würdigen wird, der erfahren hat, wie wenig verläßlich die Wiedergabe der botanischen Benennung in chemischen Schriften ist. Neuestens haben wir noch in Tunmanns Werk eine sehr gute und kritische Behandlung der Pflanzenmikrochemie erhalten. Von kürzeren orientierenden Lehrbüchern verfügen wir bisher über Eulers Grundlagen der Pflanzenbiochemie und Grafes Lehrbuch der Biochemie.

Diese reiche Literatur erleichterte mir meine große kritische Aufgabe nicht wenig. Auch schien mir jetzt der von mehreren Seiten ausgesprochene Wunsch, die Darstellung der biochemischen Methoden in dem vorliegenden Buche erweitert zu sehen, nicht mehr so dringlich, wie früher, da in Abderhaldens „Arbeitsmethoden“ das meiste pflanzenbiochemisch wichtige Methodenmaterial in ausgedehnter Bearbeitung vorliegt. Das gleiche gilt von den mikrochemischen Methoden, welche durch Tunmann dargestellt worden sind. Ferner entschloß ich mich, in Hinblick auf Wehmers Zusammenstellung, die in der ersten Auflage dieses Buches oft weitläufig gegebenen analytischen Tabellen, z. B. jene über die Zusammensetzung der bisher näher untersuchten Pflanzenfette, wegzulassen, um Raum für wichtige neue Darstellungen zu gewinnen, ohne den Umfang des Werkes übermäßig anschwellen zu lassen.

Auch sonst dürften die Besitzer der ersten Anflage dieses Buches manche Darlegungen und Literaturangaben in der vorliegenden Neubearbeitung nicht mehr wieder finden, so daß die erste Ausgabe des Buches ihren Quellenwert bis zu einem gewissen Maße beibehalten wird. In der Anordnung des Stoffes ist eine Reihe von Änderungen vorgenommen worden, welche mir im Interesse der Übersichtlichkeit praktisch erschienen sind. Die Aufnahme der chemischen Reizerscheinungen in die allgemeine Biochemie, wohin dieses Kapitel unstreitig gehört, hatte auch den äußerlichen Vorteil, daß nunmehr der I. Band etwa den gleichen Umfang wie der II. Band der ersten Auflage besitzt, und es nicht zu befürchten steht, daß der noch ausstehende II. Band zu umfangreich werden wird. Die trotz der außerordentlich bedeutenden Masse der neu zu verarbeitenden Literatur relativ geringe Vermehrung der Bogenzahl hat sich nicht ohne Mühe einhalten lassen. Eine Erweiterung konnte namentlich in der Darstellung der für die Biochemie so wichtigen allgemeinen Kapitel über Kolloide und Reaktionskinetik nicht vermieden werden.

Im übrigen ist die Behandlung des Stoffes dieselbe geblieben. Ich hielt es nach wie vor für das beste, das Gewand der referierenden

Darstellung im großen und ganzen beizubehalten, und unter Vermeidung offener Polemik und scharfer Kritik, meine persönliche Meinung für den Fachmann erkenntlich durchschimmern zu lassen. Ich fürchte nicht, daß ein Sachkundiger deswegen darin den Anschein kritikloser Kompilation erblicken könnte.

Auf die Korrektur des Satzes wurde die größte Sorgfalt verwendet. und ich bin meinem Assistenten, Herrn Dr. K. Boresch, Frl. E. Liebaldt und Frl. Dr. H. Nothmann-Zuckerkandl für die unermüdliche Unterstützung hierbei zu vielem Danke verpflichtet. Frl. Liebaldt verdanke ich ferner die Herstellung der Kopien für einige Textfiguren.

Trotzdem konnte es nicht verhütet werden, daß eine bedauerliche Unrichtigkeit im Texte auf p. 21, die Membranbildung bei Sporen und Pollenkörnern betreffend, unseren wachsamen Augen entgangen ist. Da sich dieser Fehler nicht mehr anders gutmachen ließ, wolle diese Stelle auf Grund der Berichtigungen vor dem Gebrauche des Buches verbessert werden.

Für die zahlreichen brieflichen Winke und Ratschläge, welche mir nach dem Erscheinen der ersten Auflage zugingen, bin ich vielen Kollegen großen Dank schuldig. Vor allem möchte ich den seither verstorbenen Fachgenossen ein dankbares Wort der Erinnerung weihen, Leo Errera und Ernst Schulze, welche beide wiederholt ihr warmes Interesse an meiner Arbeit durch briefliche Ratschläge und Zusendung von Hilfsmitteln aller Art bekundet haben. Sodann bin ich den verehrten Kollegen G. Berthold, Cl. Fermi, H. Fischer, Percy Groom, L. Jost, Ad. Mayer, Arth. Meyer, Th. B. Osborne, E. Pantanelli, A. Tschirch, J. v. Wiesner, E. Winterstein und W. Zaleski für ihre freundliche Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Während die erste Auflage noch mit einem Chaos in der wissenschaftlichen Orthographie zu kämpfen hatte, konnte sich die vorliegende Neubearbeitung bereits nach den Vereinbarungen richten, welche in Dr. Hubert Jansen, Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter, Berlin, Langenscheidtsche Verlagsbuchhandlung, 1907, der Öffentlichkeit übergeben worden sind. Konform mit den Publikationen der deutschen chemischen Gesellschaft und den meisten chemischen Fachzeitschriften hält sich das Buch streng an die für den fachwissenschaftlichen Gebrauch bestimmte „gelehrte Schreibung". Es wäre zu begrüßen, wenn in der botanischen Literatur gleichfalls ein einheitliches Vorgehen erzielt werden könnte.

Wenn es mir vergönnt ist, meine Arbeitsdispositionen durchzuführen, so wird der II. Band im Jahre 1915 der Öffentlichkeit übergeben werden.

Zum Schlusse erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem hochgeehrten Herrn Verleger, Herrn Dr. Gustav Fischer, für die Bereitwilligkeit, mit welcher er auf meine Wünsche hinsichtlich der Umgestaltung des Buches eingegangen ist, meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

Müritz (Meckl.), im August 1913.

F. Czapek.

Inhaltsverzeichnis.

Spezielle Biochemie.

I. Teil: Die Saccharide im Stoffwechsel der Pflanze.

Abschnitt 1: Allgemeine Verhältnisse.

Fünftes Kapitel: Die pflanzlichen Zuckerarten.

Abschnitt 2: Die Saccharide im Stoffwechsel der niederen Pflanzen.

Sechstes Kapitel: Zucker und Kohlenhydrate bei Pilzen und Bacterien.

II. Teil: Die Lipoide im Stoffwechsel der Pflanze.

Abschnitt 1: Die Nahrungslipoide der Pflanzen.

Abschnitt 2: Die Cytolipoide der Pflanzen.



Geschichtliche Einleitung.

Die Lehre vom Stoffwechsel und der Ernährung der Pflanze steht durch ihre Methode naturgemäß in innigem Zusammenhang mit der Heranentwicklung der Chemie, als deren Bestandteil sie ja bis vor etwa 40 Jahren widerspruchslos angesehen werden durfte. Unter den antiken Naturwissenschaften existierte eine Pflanzenbiochemie noch nicht. Da die meisten biochemischen Tatsachen erst durch das Experiment aufgedeckt werden können und wohl die scharfe Beobachtung der spontan eintretenden Naturerscheinungen, nicht aber das Experimentieren bei den griechischen Forschern weitaus die bevorzugte Methode bildete, so war eine Entwicklung unserer Wissenschaft von vornherein unmöglich. In der Tat tritt die große Armut an empirischen Grundlagen in den uns erhaltenen Ansichten über Pflanzenernährung selbst bei dem bedeutendsten Naturforscher des klassischen Altertums, bei ARISTOTELES, deutlich zutage (1).

Was damals der Drang nach wissenschaftlicher Erkenntnis nicht vermochte, wurde aber durch die praktischen Bedürfnisse des Lebens und die hierdurch erweckten Bestrebungen vermittelt. Für Ernährungsphysiologie und Chemie waren es die Heilkunde und die Landwirtschaft, welche als fördernde Faktoren eintraten. Es scheint insbesondere das alte Ägypten mit seinem hochgebildeten ärztlichen Stande der Boden gewesen zu sein, auf dem die Chemie und die mit ihr zusammenhängenden Wissenschaften ihr erstes Gedeihen fanden. Leider sind uns hierüber nur Andeutungen erhalten geblieben (2).

Es ist auch hochwahrscheinlich, daß die bedeutenden chemischen und botanischen Kenntnisse zahlreicher arabischer Gelehrter der späteren Zeit ihre Wiege in Ägypten gehabt hatten. Bei den Arabern sowohl wie in den abendländischen Pflegestätten der Naturwissenschaften im Mittelalter war es fast ausschließlich die medizinische Nutzanwendung der Pflanzen, welche das Interesse an der Botanik noch erhielt. Es trachteten die damaligen Botaniker vor allem neue heilkräftige Pflanzen zu entdecken, ohne die Beschaffenheit derselben rein naturwissenschaftlich zu prüfen. Die damaligen Vertreter der Chemie, die Alchymisten,

---

1) ARISTOTELES unterschied zuerst zwischen organischen und anorganischen Naturgebilden. Die auf die Ernährung der Pflanzen bezüglichen Stellen der Aristotelischen Schriften finden sich übersetzt in E. H. F. MEYERS Geschichte der Botanik, *I*, 118—127 (Königsberg 1854). Über die antike Naturforschung auch STRUNZ, Naturbetrachtung und Naturerkenntnis im Altertum (1904). — 2) SUIDAS von Byzanz (im 11. Jahrh.) berichtet, daß auf DIOKLETIANS Geheiß die besiegten ägyptischen Aufständischen im Jahre 296 ihre Bücher *περὶ χημίαν χρυσοῦ καὶ ἀργυροῦ* verbrennen mußten.

hatten kein Interesse an der Erforschung der chemischen Beschaffenheit von Pflanzen und Tieren (1).

Die Vorstellungen, welche ALBERTUS MAGNUS, die hervorragendste Erscheinung unter den Ärzten und Naturforschern des Mittelalters, von der Pflanzenchemie besaß, waren durchaus der aristotelischen Philosophie entlehnt (2).

Mit dem Beginn des 16. Jahrhunderts erlosch bei den Chemikern das Interesse an den fruchtlosen Versuchen, Gold künstlich zu gewinnen, und die Führung in Chemie wie Botanik ging an die Ärzte über. Aus der Verknüpfung von Medizin mit den theoretischen Naturwissenschaften in dieser iatrochemischen Periode erblühten aber die ersten Anfänge von Physiologie und Biochemie. Zeitlich fällt diese Periode zusammen, was bemerkenswert erscheint, mit der Grundsteinlegung unserer wissenschaftlichen Physik und Astronomie.

THEOPHRASTUS PARACELSUS, welcher in der Regel als erster unter den „Iatrochemikern" genannt wird, besitzt für die Biochemie keine größere Bedeutung. Er kannte bereits die Kohlensäure, hielt jedoch die ausgeatmete Kohlensäure für Luft, wie sie eingeatmet wird (3).

Die Tätigkeit, welche zahlreiche bedeutende Männer dieser Zeit der Abfassung rein beschreibender Pflanzenbücher widmeten, bildet zum mindesten ein erfreuliches Zeichen dafür, daß die peripatetische Anschauungsweise endlich aufgegeben war und man sich frei und froh dem Schauen in der Natur hingab. Von allen Botanikern des 16. Jahrhunderts kommt für die Ernährungslehre der Pflanzen nur ANDREA CAESALPINO (1519—1603) in Betracht, welcher im zweiten Kapitel des ersten Briefes seiner „De plantis libri XVI" (1583) unabhängiges physikalisches Denken auf das physiologische Problem der Nahrungsaufnahme und Saftbewegung in der Pflanze anwendete. Leider mangelte ihm das empirisch zu erwerbende Material an verwertbaren Tatsachen, und ein Experimentator war CAESALPINO noch nicht. Chemische Gesichtspunkte treten in seinen Schriften nicht hervor.

Deutschland besaß in dem Philosophen und Botaniker JOACHIM JUNGIUS (1587—1657) ein würdiges Gegenstück zu CAESALPINO, den er an naturwissenschaftlicher Bildung sogar bedeutend überragte. JUNGIUS ist wohl einer der ersten, welche im Gegensatze zu ARISTOTELES den pflanzlichen Stoffwechsel als aktiv tätigen Faktor auffaßten; er erkannte klar die Stoffaufnahme und Stoffabgabe als Wesenheit der Ernährung. Chemische Studien scheint aber JUNGIUS weiter nicht getrieben zu haben (4).

In dem Zeitgenossen des eben genannten Forschers, dem Belgier JOH. BAPT. VAN HELMONT (1577—1644), hat die experimentelle Biochemie entschieden einen ihrer Vorläufer zu erblicken (5). Seine klare

---

1) ARNOLD BACHUONE, genannt VILLANOVANUS (geb. 1235) besaß toxikologische Kenntnisse und gab sich mit der Destillation ätherischer Pflanzenöle ab. Vgl. KOPP, Geschichte der Chemie, *I*, 67. — 2) Hierzu MEYER, Gesch. d. Bot., *IV*, 59. — 3) Näheres über diesen merkwürdigen Mann findet man in den zitierten Werken von MEYER (*IV*, 424) und KOPP (*I*, 92), ferner in F. STRUNZ, Theophrastus Paracelsus (Leipzig 1903/4). Auch sein (PARACELSUS übrigens an Begabung nicht erreichendes) Gegenstück: L. THURNEISSER ZUM THURN, hat für uns hier kein näheres Interesse. — 4) CAESALPIN und JUNGIUS' Verdienste um die pflanzliche Ernährungslehre sind ausführlich geschildert in J. SACHS' glänzend geschriebener Geschichte der Botanik p. 481 ff. (München 1875), welche von dieser Epoche an das wichtigste historische Kompendium für die Biochemie darstellt. — 5) Vgl. F. STRUNZ, Johann Baptist van Helmont (Leipzig 1907).

Erkenntnis von den wissenschaftlichen Zielen der Chemie, seine Stellungnahme gegen die Vier-Element-Theorie des ARISTOTELES sowohl als auch gegen die Annahme der drei alchymistischen „Urstoffe" (Schwefel, Salz, Quecksilber) als Elementarbestandteile des menschlichen Körpers sichert ihm für immer einen Ehrenplatz in der Geschichte der Chemie. Doch vermißt man bei ihm den nüchternen kritischen Geist, welcher seine großen Zeitgenossen GALILEI, STEVIN u. a. auszeichnet; die Möglichkeit, Gold zu erzeugen, die Existenz des lapis philosophorum sind für ihn feststehend. Die mystische Darstellungsweise eines PARACELSUS ist auch bei HELMONT noch vorhanden, ebenso phantastische Berichte, wie über die Erzeugung von Mäusen in einem Gefäße, worin man ein schmutziges Hemd mit Weizenmehl zusammengebracht hat.

HELMONT war aber der erste, der sich mit dem wissenschaftlichen Studium der Gase befaßte; seine Untersuchungen über die Kohlensäure, welche er Gas silvestre oder carbonum nannte, bezeugen, daß er ihre Entstehung beim Verbrennen von Kohle, bei der Alkoholgärung, bei der Einwirkung von Säuren auf Kalkstein kannte; er wußte, daß sie Tiere erstickt und ein Licht zum Verlöschen bringt.

HELMONT versuchte endlich auch bereits experimentell biochemische Probleme zu lösen. Ausgehend von der Frage, woher bei den Pflanzen die unverbrennlichen und verbrennlichen Bestandteile kommen, indem in der Natur nur der Regen die Gewächse zu ernähren scheint; ferner, woher die Fische im Wasser ihre Nahrung beziehen, kam HELMONT zur Anstellung des ersten quantitativen biochemischen Versuches, von welchem wir Kenntnis haben (1). Wenn er dadurch zu dem Schlusse kam, daß alle vegetabilischen und animalischen Stoffe durch Umwandlung aus dem Wasser entstehen, so ist daran nur die unzureichende Erfahrung schuld, zumal der einzige, offenbar möglichst sorgfältig angestellte Versuch wirklich derartige Resultate zu ergeben schien.

HELMONT gab in einen Topf eine abgewogene Menge Erde. Scharf getrocknet wog sie 200 Pfund. Ein Weidenzweig von 5 Pfund Gewicht wurde eingepflanzt. Der Topf wurde durch einen Deckel möglichst vor Staub geschützt und täglich mit Regenwasser begossen. Nach 5 Jahren wurde der Versuch abgebrochen. Die Weide war groß und stark geworden, hatte an Gewicht zugenommen, während die Erde im Topfe, wieder getrocknet bis auf 2 Unzen Verlust genau das ursprüngliche Gewicht behalten hatte.

Die Anstellung dieses prinzipiell gänzlich neuen Versuches zeigt gewiß HELMONTS großes Talent, und seine irrigen Schlüsse werden wir ihm um so weniger zur Last legen, als es bekanntlich erst LAVOISIER vorbehalten war zu zeigen, daß der erdige Rückstand nach Abdestillieren von Brunnenwasser nicht durch Umwandlung des Wassers in Erde zu erklären ist. HELMONTS Versuch hatte auch die Konsequenz, daß die Chemiker bis auf LAVOISIER die erdigen Mineralstoffe für keine Elemente hielten. So griff die Pflanzenphysiologie in die Entwicklung der Chemie ein.

---

1) Dieser vielzitierte berühmte Versuch wird erwähnt p. 108 der Elzevirausgabe von HELMONTS Ortus medicinae vel opera et opuscula omnia (1648). Die gesammelten Werke sind erst nach HELMONTS Tode durch seinen Sohn vollständig herausgegeben worden. Übrigens soll angeblich ein ähnlicher Versuch schon früher vom Kardinal DE CUSA angestellt worden sein. — Die Verdienste von HELMONT finden sich ausführlich dargestellt in KOPP, Geschichte der Chemie, *I*, 117 ff. und bei STRUNZ, l. c. (1907).

Helmonts wissenschaftlicher Nachfolger, De le Boë Sylvius (1614—1672), welcher entschieden Helmont übertraf, und als erster echter medizinisch-chemischer Forscher genannt werden muß, suchte seine Probleme nicht auf botanischem Gebiete. Doch verdanken wir ihm interessante Beobachtungen über Gärung, welche er als Zersetzungsprozeß scharf vom Aufbrausen mit Säuren, wie es manche Stoffe zeigen, trennte. Auch stellte er kohlensaures Ammon aus Pflanzen (Cochlearia) dar. Von großer Bedeutung für unsere Wissenschaft war es, daß sich vom 17. Jahrhundert an hervorragende physikalische Talente für chemische und biochemische Studien interessierten, zumal bereits die Apparatentechnik und Experimentierkunst in der Physik hoch entwickelt war. Unter diesen Forschern ist Rob. Boyle (1627—1691) namhaft zu machen, ein Mann von ganz hervorragendem experimentellem Genie, welcher auf allen physikalischen und chemischen Gebieten Bedeutendes leistete.

Bekannt ist sein großer Anteil an der Verbesserung der Luftpumpe (die Erfindung der Kompressionspumpe ist wohl ihm allein zuzuschreiben), ferner an der Erfindung des Manometers und an der Entdeckung des Phosphors. Es ist aus Boyles Schriften durchaus nicht zu erkennen, was ihm angehört und was er anderen entlehnt hat, indem er es nicht liebt Namen zu zitieren. Auch wiederholte er die meisten Versuche, von denen er hörte, selbst, und verarbeitete die Resultate zu seinem geistigen Eigentum. Seine hervorragendste wissenschaftliche Tat ist entschieden die Auffindung der umgekehrten Proportionalität von Gasdruck und Volumen, ein Gesetz, welches lange Zeit irrigerweise Mariotte zugeschrieben worden ist.

Biochemische Versuche hat Boyle in großer Zahl angestellt. Er untersuchte die Einwirkung verdünnter Luft auf das Leben der Tiere (1), machte den Helmontschen Vegetationsversuch mit verschiedenen Pflanzen nach (2), studierte die Phosphoreszenz faulenden Holzes und fauler Fische, stellte durch trockene Destillation von Holz, Holzgeist und Holzessig dar, er erkannte, daß faulende Pflanzen Kohlensäure entwickeln usw. Seine Schriften stechen durch den klaren Ton höchst vorteilhaft von der absichtlich dunkel gehaltenen und geschraubten Darstellung in früheren chemischen Werken ab. Boyle benutzte auch bereits das Verhalten von Pflanzenfarbstoffen zur Erkennung von Säuren und Alkalien. Der Helmontschen Lehre über Verwandlung von Wasser in Erde pflichtete er bei.

Bei Marcello Malpighi, den man mit großem Rechte als den Vater der modernen Biologie ansehen darf, finden wir zwar ein näheres Eingehen auf chemische Fragestellungen nicht, doch sind überall bei der Unsumme biologischer Tatsachen, welche Malpighi behandelt und großenteils selbst entdeckt hat, wo immer es darauf ankommt, die richtigen ernährungsphysiologischen Gesichtspunkte unstreitig erkannt. Ich erinnere an seine Abhandlung „De seminum vegetatione“ und die darauf bezüglichen Darlegungen in den Opera posthuma, p. 63 ff., worin zahlreiche

---

1) Nova experimenta phys. mech. de vi aëris elastica, p. 116 ff. (1677). Von Boyles Werken ist mir zur Hand die Sammlung unter dem Titel Robert Boyle Opera varia (Genevae 1677, Quart). Im Anschlusse an diese Tierversuche untersucht er, worauf die Respirationswirkung beruht, und meint, daß von der Luft ein Teil für den Körper verwendet, während ein Teil unbrauchbar abgegeben werde (dem Paracelsus entlehnt!). Daß CO_2 ein Abfallsprodukt der Atmung ist, wußte er noch nicht. — 2) Chymista scepticus vel dubia et paradoxa chymic. phys., p. 120 (1677).

richtige Beobachtungen hinsichtlich der Keimungsphysiologie enthalten sind. Dasselbe gilt hinsichtlich der Wurzeln in der Abhandlung „De radicibus plantarum". Von besonderem Interesse ist eine Stelle in seiner Anatomes plantarum idea, wo er die Funktion der Laubblätter als Stätte der Stoffbildung ahnt (1). In Frankreich war es der hervorragende Physiker EDM. MARIOTTE, welcher sich nicht nur um die Feststellung des lange Zeit nach ihm allein benannten Gasgesetzes, sondern auch um manche physiologische Probleme verdient gemacht hat. In seinen Oeuvres (1717) befindet sich eine Abhandlung „Sur le sujet des plantes" vom Jahre 1679, worin MARIOTTE geistvolle Anschauungen über Pflanzenbiochemie entwickelt (2). In durchaus origineller Weise argumentiert MARIOTTE, daß die Pflanzen alle ihre zahlreichen Stoffe aus wenigen Stoffen, die sie aus der Erde aufnehmen, in ihrem Körper erst aufbauen, und daß nicht, wie ARISTOTELES annahm, alle Stoffe aus der Erde fertig aufgenommen werden. MARIOTTE hatte hinsichtlich der Mineralstoffaufnahme aus dem Boden eine klarere Vorstellung als seine Zeitgenossen.

Es ist bekannt, welchen großen Einfluß auf die Chemie die Lehren von G. E. STAHL (1660—1734) genommen haben. Seine Phlogistontheorie, wohl die einfachste, entschieden genial erdachte, Auffassung von der Verbrennung, hatte jedoch auf die Biochemie durchaus keinen fördernden Einfluß. Sehr hohe Bedeutung für uns besitzt aber STAHLS 1697 erschienenes Erstlingswerk: „Zymotechnia fundamentalis seu fermentationis theoria generalis". Die früheren Ansichten über Gärung waren im höchsten Grade verworren. Die Iatrochemiker, z. B. PARACELSUS, sahen in der Gärung nur einen hohen Grad von Zersetzung; sie bedienten sich der Fäulnis von Pferdeexkrementen, welche sie für die stärkste Digestion hielten, um ihre medizinischen Präparate („per ventrum equinum!") zu bereiten. Die Beobachtung, daß bei Gärung und Fäulnis Infektion durch Partikel eines bereits gärenden oder faulenden Stoffes erfolgen müsse, wurde zuerst von dem englischen Arzte TH. WILLIS (1621—1675) in seiner Diatribe de fermentatione (1659) gemacht und in ihrer Wichtigkeit von STAHL ebenfalls klar erkannt. WILLIS wie STAHL fassen die Gärungserregung als Bewegungsübertragung auf (3), und vertraten im wesentlichen keinen anderen Standpunkt, als LIEBIG und NÄGELI im 19. Jahrhundert. Gärung und Fäulnis unterschied STAHL nicht.

Bezüglich der Pflanzenstoffe nahm STAHL an, daß sie dieselbe Zusammensetzung, dieselben Elemente haben müssen, wie die inorganischen

---

1) Die bezügliche Stelle findet sich Opera omnia, p. 14 (Londini 1686, Folio) und lautet: „Folia a Natura in hunc usum institui, ut in ipsorum utriculis nutritivus succus contentus a ligneis fibris delatus excoquatur". Er schloß dies aus dem Zugrundegehen von Kürbiskeimlingen, denen die ölreichen Kotyledonen genommen worden waren. Wie wenig diese Gedanken zu MALPIGHIs Zeit beachtet wurden, erhellt aus dem Werke von NEH. GREW, Anatomy of plants, II^d Edition, p. 33 (1682); dort ist sonst MALPIGHI sehr fleißig benützt worden. — Die kleineren Schriften von GREW, unter dem Titel: Several lectures (1682) mit der Anatomy, p. 221 ff., abgedruckt, beschäftigen sich teilweise mit biochemischen Themen, haben aber keine größere Bedeutung. — 2) Ausführlich berichtet über MARIOTTE und seine pflanzenphysiologischen Anschauungen SACHS, Geschichte der Botanik, 499 ff. — 3) STAHL sagt: „Die Fermentation ist eine, durch eine wässerichte Flüssigkeit verursachte, zusammenstoßende und reibende Bewegung unzählicher aus Saltz, Oehl und Erde in gewissem Maße mit einander verknüpfter Theilchen."

Stoffe, weil die Pflanzen ihre Nahrung aus der Erde zögen. Nur walte bei den Pflanzen-(und Tier-)stoffen das wässerige Element und das Phlogiston vor. Die meisten organischen Stoffe beständen aus salzigen Teilchen, Wasser und Phlogiston,; die beiden ersteren seien oft zu Öl vereinigt. STAHL kannte das Vorkommen von Kalisalpeter in manchen Pflanzen.

Wie wenig empirisches Material und wie viel theoretischer Ballast und Vorurteile in der Biochemie zum Ansgange des 17. Jahrhunderts vorhanden waren, erhellt aus Zusammenstellungen, wie bei DODART und JOHN RAY (**1**). Doch zeigen andererseits Schriften eines CHRISTIAN WOLFF (**2**), daß der Geist der Wissenschaft ein ganz anderer war, wie zu Beginn des 17. Jahrhunderts.

Wir können aber das 17. Jahrhundert nicht verlassen, ohne der merkwürdigen Erscheinung des englischen Arztes JOHN MAYOW (1645 bis 1679) zu gedenken, eines Mannes, welcher der Entdeckung des Sauerstoffes und Stickstoffes in der atmosphärischen Luft näher gekommen war, als irgend einer vor PRIESTLEY und LAVOISIER, und welcher wohl zuerst den Gedanken gefaßt hatte, daß beim Verbrennen und bei der Tieratmung derselbe Bestandteil der Luft konsumiert werde: „Credendum est animalia ignemque particulas ejusdem generis ex aëre exhaurire“ (**3**).

Bis zum Zeitalter der Entdeckung des Sauerstoffes waren die Fortschritte auch im 18. Jahrhundert nicht groß. Der berühmte H. BOERHAVE (1668—1738) riet eifrig zu Zerlegung der Pflanzen nach chemischen Methoden.

In seinen „Elementa chemiae“ (1732) nennt er als nähere Bestandteile der Pflanzen: spiritus rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mixtum saponis in modum, indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium. Die geistige Gärung hielt BOERHAVE von der Fäulnis wohl auseinander.

Auf dem Gebiete der Pflanzenaschenstoffe erfolgten nun die ersten kleinen Fortschritte. Früher hatte man überhaupt von Alkalien nur das „fixe Alkali“ der Pflanzen gekannt. STAHL scheinen die ersten Mutmaßungen gekommen zu sein, daß dem Kochsalz ein differentes Alkali zugrunde liege. H. S. DUHAMEL DE MONCEAU (1700—1781) zeigte 1736 in einer Abhandlung über die Basis des Seesalzes, daß diese in Verbindung mit Säuren andere Eigenschaften hat, als das fixe Pflanzenalkali. Er fand diese Basis auch in der Asche von Strandpflanzen auf und machte später die Beobachtung, daß bei Kultur solcher Pflanzen im Binnenlande die Menge der Kochsalzbasis oder Soda abnimmt und

---

1) DODART, Mémoires pour servir à l'histoire des plantes (1676); in JOHN RAYS Historia plantarum, *I* (1866) die Kapitel De nutritione plantarum, p. 31, und De chymica plantarum Analysi, p. 55. — **2**) CHR. WOLFF, Vernünftige Gedanken von den Wirkungen der Natur (1723). — **3**) Diese Stelle findet sich in der Abhandlung „De sal nitro et spiritu nitro aëro“ der Tractatus V medico-physici (1669). Diese Abhandlung ist in der bekannten Sammlung der Klassiker der exakten Wissenschaften von OSTWALD durch G. F. DONNAN neu herausgegeben worden (No. 125 der Sammlung). MAYOW wußte, daß ein Stoff in der Luft existiere, der mit der Salpetersäure in Beziehung steht, und ein anderer, welcher zur Bildung der Salpetersäure beiträgt und zugleich jener ist, welcher die Verbrennung unterhält.

das Pflanzenalkali zunimmt. MONTET fand 1762 auch in Salicornia viel Natron. Da damals Pottasche nur aus vegetabilischen Aschenrückständen bekannt war, so benannte MARGGRAF das Kali „fixes Gewächslaugensalz“, das Natron als „mineralisches Laugensalz“. Diese Unterscheidung fiel erst, als der tüchtige Mineralchemiker KLAPROTH 1797 das Kali im Leucit, später auch in anderen Mineralien nachwies (1). Sein Vorschlag, die Stoffe einfach Kali und Natron zu nennen, drang sodann durch. A. S. MARGGRAF (1709—1782), der berühmte Entdecker des Zuckers in der Runkelrübe, hat auch das Verdienst, im Jahre 1743 Phosphor zuerst aus Pflanzen (Senf, Kressensamen, Weizen) dargestellt zu haben (2). Er leitet sein Vorkommen in tierischen Stoffen von der pflanzlichen Nahrung ab.

Die Atmung blieb damals noch ganz unverstanden. BOERHAVE dachte sich die tierische Wärme durch die Reibung des Blutes an den Gefäßwänden verursacht; die Atmung habe den Zweck, das Blut in den Lungen abzukühlen. STEPH. HALES (1677—1761) sieht in seinem berühmten Werke „Statical essays“ (1727) die Luft als einheitlichen Stoff an; er wußte, daß sie beim Atmen nicht ganz verbraucht wird. HALES ist auch dort, wo seine Ansichten Mängel an empirischer Begründung und an vorsichtiger Berücksichtigung von Eventualitäten aufweisen, ein großer Forscher, welcher den Geist NEWTONS in seiner ursprünglichen Frische besitzt. Folgenreich hätten vielleicht seine Versuche über die Entwicklung gasförmiger Stoffe bei der trockenen Destillation von Pflanzensubstanz werden können. HALES war gewiß der erste, welcher die Frage aufwarf, ob nicht luftförmige Stoffe zur Bildung von Pflanzensubstanz verwendet werden und nicht nur flüssige und gelöste Stoffe (3).

In der Mitte des 18. Jahrhunderts folgen nun eine Reihe Forschungen, die den Gaswechsel bei Atmung und Gärung bedeutend aufklärten. JOS. BLACK (1728—1799) erwies in seinen grundlegenden Arbeiten über die Kohlensäure (1757), daß die Luftart, welche durch Säuren aus kohlensaurem Alkali entwickelt wird, identisch ist mit jener, die bei Verbrennung, Atmung oder Gärung entsteht. Er nannte sie „fixed air“, und meinte, daß beim Atmen die atmosphärische Luft in „fixe Luft“ verwandelt werde. Seine Untersuchungen über Kaustizität der Alkalien führten dazu, daß er der erste Gegner der Phlogistonlehre wurde, weil beim Erhitzen jener Stoffe nicht Feuerstoff, sondern fixed air aus ihnen entweicht. Im Jahre 1764 entdeckte D. MACBRIDE die Bildung von fixed air bei Gärungs- und Fäulnisprozessen; CAVENDISH beobachtete 1766, daß bei manchen Fäulnisvorgängen Wasserstoff auftritt.

Ein neues Zeitalter der Biochemie hebt nun an mit der gelungenen Zerlegung der Luft, der Entdeckung des Sauerstoffes und mit der glücklichen Auffindung der Sauerstoffausscheidung durch grüne Pflanzen im Lichte.

BONNET hatte zwar schon früher beobachtet, daß sich unter Wasser getauchte Blätter im Sonnenlichte mit Luftbläschen überziehen; doch war die Sache unverstanden und unbeachtet geblieben. JAN INGEN-HOUSZ (1730—1799) und JOS. PRIESTLEY (1733—1804) haben das Verdienst, entdeckt zu haben, daß unter solchen Bedingungen Sauerstoffabgabe stattfindet.

---

1) KLAPROTH, Crells Ann. (1797), *I*, 90. — 2) MARGGRAF, Chymisch. Schriften *I*, 72 (1761). — 3) HALES, Statick der Gewächse, p. 177 (Halle 1748).

Priestley, einer der originellsten Köpfe unter den vielen großen Naturforschern seiner britischen Heimat, ging 1772 von der Beobachtung aus, daß die durch Atemholen entstandene, zum weiteren Atmen unbrauchbare fixe Luft durch grüne Gewächse ihre Tauglichkeit zur Veratmung wiedergewinnt (1). Dafür wurde ihm von Sir J. Pringle die goldene Medaille überreicht. Alsbald fand Priestley auch, daß man den veratembaren Luftbestandteil mit Stickoxyd quantitativ bestimmen kann. Nachdem in den Jahren 1773—1774 die ersten erfolgreichen Versuche der Darstellung des Sauerstoffes aus Salpeter und Quecksilberoxyd unternommen worden waren, fand Priestley 1778, daß die Luft „in den Blasen des Seegrases" viel „reiner" war, als die der Atmosphäre; ebenso fand er, daß die Luft, in welcher Pflanzen im Lichte gewachsen waren, weit „reiner" war, als die äußere Luft. Gegen Ende des Jahres 1778 konstatierte er, daß Luftblasen aus der im Wasser einiger Kulturgefäße entstandenen grünen Materie aufsteigen; bei der Untersuchung dieser Luft ergab es sich, daß sie „sehr dephlogistisierte Luft" enthielt. Die Erzeugung dieser Luft hörte bei Lichtentziehung sofort auf (2).

Lavoisier (3) sagt, daß er, Priestley und Scheele gleichzeitig die Entdeckung des Sauerstoffes und der Sauerstoffausscheidung durch grüne Pflanzen im Lichte gemacht hätten. Scheeles Entdeckung geht jedoch bis auf 1774—1775 zurück und wurde erst 1777 publiziert, so daß Scheele als der eigentliche Entdecker des Sauerstoffes anzusehen ist (4).

---

1) Priestley selbst lieferte im Jahre 1803 (Crells Ann. [1803], *II*, 123) eine anziehende Skizze der Geschichte seiner Entdeckungen. Dort äußerte er sich, seine Priorität gegenüber Ingen-Housz verteidigend, folgendermaßen: „Diese Versuche, welche ich Ingen-Housz nebst mehreren anderen sehen ließ, waren diesem sehr auffallend, nur stritt er sich mit mir, ob die grüne Materie vegetabilischen Ursprunges sei. Dies bewog mich, die Prüfung der Wirkung verschiedener Pflanzen auf das Wasser zu beschließen, und ich führte den Entschluß bei nächstem Sonnenschein aus und vervollständigte so die Entdeckung. Indessen kam mir Ingen-Housz durch den Druck seiner Versuche zuvor, welches ich unter solchen Umständen an seiner Stelle nicht getan haben würde." Priestley war bis nahe vor seinem Tode ein unerschütterlicher Anhänger der Phlogistonlehre. Er hielt den Sauerstoff für reine phlogistonfreie („dephlogistisierte") Luft. In der gewöhnlichen Luft sei sie neben der phlogistisierten Luft enthalten. Er verteidigte noch 1796 (vgl. Crells Ann. [1798], *II*, 308, 376) und 1800 (The doctrine of Phlogiston established and the composition of water refuted [Northumberland 1800]) tapfer die Stahlsche Theorie. Damals war in Deutschland nach langem Kampfe das Phlogiston bereits abgetan. Erst 1803 (l. c.) schwenkte auch der greise Priestley in das „antiphlogistische" Lager über. — 2) Diese Darstellung stützt sich auf den von Priestley 1803 gegebenen Bericht. Leider knüpft sich daran ein unliebsamer Prioritätsstreit mit Ingen-Housz, welcher nach Wiesners Darstellung (J. Wiesner, Jan Ingen-Housz, p. 83 ff. [Wien 1905]) Priestley in der Entdeckung der Sauerstoffabgabe grüner Pflanzen im Lichte tatsächlich vorausgegangen war. Da hier eine schwere Beschuldigung gegen die andere steht, ziehe ich es vor, diese Angelegenheit nicht weiter zu berühren. — 3) Vgl. Lavoisiers Traité élémentaire de Chimie (1789), abgedruckt in Oeuvres de Lavoisier, *I*, 38 (Paris 1864). Lavoisier scheint die Sauerstoffentdeckung nicht so unabhängig von Priestley gemacht zu haben, wie es bei Scheele der Fall ist. Bis 1774 war Lavoisier nur zum Schlusse gelangt, daß bei der Verbrennung Gewichtszunahme erfolgt durch Absorption von atmosphärischer Luft, wobei er noch an eine homogene Beschaffenheit der Luft dachte. Erst nachdem Priestley an Lavoisier von seinen Versuchen 1774 persönlich Mitteilung gemacht hatte, wurde Lavoisier bestimmter und kam zum Ergebnisse, daß die Luft aus zwei Gasen zusammengesetzt sein müsse (1775). — 4) Scheeles Abhandlung von der Luft und dem Feuer; auch aufgenommen in „Ostwalds Klassiker". Bekanntlich gewann Scheele seine „Feuerluft" durch Destillation von Braunstein mit Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen von Kalisalpeter.

Scheele erkannte auch das Verschwinden seiner „Feuerluft“ bei der Atmung, und daß statt ihrer fixe Luft entsteht.

Während nun Priestley über die empirisch neu errungenen Grundlagen kaum hinauskam, baute sich in Lavoisiers genialem Kopfe, der ebenso erfinderisch als ordnend veranlagt war, die Chemie in neuer Form so klar und zwingend logisch auf, daß seine französischen Fachgenossen, ihm mit Enthusiasmus folgend, bald nicht mehr von Lavoisiers Chemie, sondern von der „Chimie française“ sprachen: nicht aus Bestreben, die Verdienste dieses Mannes zu schmälern, sondern unter dem tiefen Eindrucke, welchen die unwiderstehlichen neuen Anschauungen erzeugten. Wir haben zwar hier nur die Aufgabe, die Verdienste Ant. Laur. Lavoisiers (1743—1794) um die Biochemie zu charakterisieren. Aber auch da bietet sich unendlich viel, und es gibt kein Gebiet unserer Wissenschaft, welches nicht in ihm seinen Reformator zu erblicken hätte (**1**).

Eine der frühesten Arbeiten Lavoisiers betrifft die alte Frage über die angebliche Transformation des Wassers in Erde (1770) (**2**). Er kritisiert die vielen seit Helmont diesbezüglich angestellten Versuche und stellt durch genaue Wägung fest, daß tatsächlich nach Abdestillieren des Wassers ein erdiger Rückstand verbleibt, dessen Gewicht jedoch genau dem Gewichtsverluste des Glasgefäßes entspricht. Er leitet daraus den imponierend einfachen Schluß ab, daß diese Erde aus dem Glasgefäße durch Auflösung entstammt, und daß sie nicht aus dem Wasser entstehen kann. Aber auch Scheele konnte die irrige frühere Anschauung dadurch widerlegen, daß er die qualitative Übereinstimmung der Glassubstanz mit dem erdigen Rückstande erwies. Für die Chemie war die Transformationslehre damit endgültig abgetan. Daß aber die Ansicht, der Lebensprozeß der Pflanze könne Aschenstoffe neu erzeugen, noch lange ungestört fortbestand, lehren viele Arbeiten noch Dezennien später. Die Entdeckung des Sauerstoffes führte 1775 Lavoisier zum Schlusse seiner Abhandlung: „Sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente les poids“ zur heutigen Auffassung von der Natur der Kohlensäure: „Puisque le charbon disparaît en entier dans la revivification de la mercure et de l’air fixe, on est forcé d’en conclure que le principe auquel on a donné jusqu’ici le nom d’air fixe, est le résultat de la combinaison de la portion éminemment respirable de l’air avec le charbon.“

Im Verlaufe seiner Arbeiten über Verbrennung und die Rolle des Sauerstoffes sowie über die Entstehung von sauren Substanzen bei Verbrennung kam Lavoisier 1777 zur Meinung daß, „air pure“ ein „principe oxygène“ sei, und 1781 legte er der fixen Luft nach Eruierung ihrer quantitativen Verhältnisse den Namen „acide du charbon“ bei. Schon 1777 berichtet er über Versuche bezüglich tierischer Atmung und bezüglich der Veränderungen, welche die Luft beim Passieren der Lunge erleidet. 1780 spricht er sich dahin aus, daß das Atmen ein Verbrennen sei; wohl verlaufe es langsam, sei aber sonst dem Verbrennen der Kohle vollkommen ähnlich. Die dabei entstehende Wärme ersetze den Wärmeverlust des Körpers. Diese bis 1789 fortgesetzten Studien bilden die Grundlage für unsere Theorie der Sauerstoffatmung.

---

1) Vgl. M. Speter, Lavoisier und seine Vorläufer (Stuttgart 1910). — **2**) Sur la nature de l’eau et sur les expérimentes par lesquelles on a prétendu prouver la possibilité de son changement en terre. Mém. Acad. (1770), p. 73. In der Neuausgabe von Lavoisiers Werken, *II*, 1 (1862).

Es sei gestattet, hier zur PRIESTLEYschen Entdeckung zurückzukehren. PRIESTLEY wurde in der Publikation seiner Versuche überholt durch eine glänzend abgefaßte Abhandlung des holländischen Arztes JAN INGEN-HOUSZ (1730—1799): Experiments upon vegetables discovering their great power of purifying the common air in the sunshine and of injouring it in the shade and at night (1779). Zu dieser Zeit war die Entdeckung des Sauerstoffes noch neu und zusammenhanglos, LAVOISIERS System noch nicht vorhanden. Um so bewunderungswürdiger ist die Form und der Inhalt dieser Publikation eines ebenso stark physikalisch-chemisch als biologisch veranlagten Mannes INGEN-HOUSZ erkannte genau die Abhängigkeit der Ausscheidung von „dephlogistisierter Luft" vom Chlorophyllgehalte der Pflanzen und vom Lichte, ferner die „Luftverschlechterung" durch chlorophyllfreie Pflanzenteile in Licht und Dunkel; er wußte auch, daß bei dieser Luftverschlechterung Kohlensäureausscheidung irgend eine Rolle spielt. Hingegen war INGEN-HOUSZ nicht sicher darin, ob diese Kohlensäureausscheidung, wie beim Tier ein kontinuierlicher Prozeß sei (1). Klar und deutlich sprach die richtige Ansicht erst SAUSSURE 1798 aus. Auch wußte INGEN-HOUSZ noch nicht bestimmt, woher der entwickelte Sauerstoff stamme. Daß die Sauerstoffausscheidung mit Kohlensäureverarbeitung kausal zusammenhängt, hat erst 1782 J. SENEBIER (1742—1809) erkannt, durch seine Versuche über Beschleunigung der Sauerstoffproduktion in kohlensäurereichem Wasser und unter richtiger Verwertung der damals eben von LAVOISIER festgestellten Erkenntnis von der Zusammensetzung der Kohlensäure.

LAVOISIER setzte in dieser Zeit seine Verbrennungsversuche mit organischen Substanzen fort. 1784 publizierte er seine Mémoire sur la combinaison du principe oxygéne avec l'esprit-de-vin, l'huile et différents corps combustibles. Darin wurde gezeigt, daß das Gewicht der bei der Verbrennung gebildeten Produkte, Kohlensäure und Wasser, genau gleich ist dem Gewichte der verbrannten Substanz vermehrt um das Gewicht des verbrauchten Sauerstoffes. Dies waren die ersten Verbrennungsanalysen organischer Stoffe.

Von hohem biochemischen Interesse ist eine 1786 erschienene Mitteilung LAVOISIERS (2), worin zum erstenmal die Nutzanwendung obiger Verbrennungsanalysen gezogen wird, und die Unrichtigkeit der alten Methode der Pflanzenanalyse klargelegt wird (3). Es hatte zwar schon BOYLE gezeigt, daß das Feuer bei freiem Luftzutritt aus organischen Stoffen andere Verbrennungsprodukte liefert, als bei Luftbeschränkung. LAVOISIERS Verdienst war es aber, bewiesen zu haben, daß die bei der trockenen Destillation und beim Verbrennen auftretenden Stoffe nicht schon früher in der organischen Substanz enthalten sind, sondern sich erst beim Erhitzen unter Mitbeteiligung des Luftsauerstoffes bilden. Er zeigte dies am Beispiele des Zuckers, welchen er offenbar schon damals analysiert hatte. Der Zucker besteht aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle; letztere ist

---

1) Insofern ist die Darstellung in SACHS' Geschichte der Botanik zu berichtigen. Über JAN INGEN-HOUSZ vgl. J. WIESNER, Jan Ingen-Housz, sein Leben und Wirken als Naturforscher und Arzt (Wien 1905). — 2) Réflexions sur la décomposition de l'eau par les substances végétales et animales. Mém. Acad. Paris pour 1786, p. 590. — 3) Wer sich unterrichten will, wie zu LAVOISIERS Zeit die Pflanzenchemie stand, und mit welcher Unklarheit und welchem Wichtigtun gearbeitet wurde, lese etwa die „Anleitung zur Zerlegung der Pflanzen" von SCHILLER in Crells Ann. (1791), *II*, 226, oder andere ähnliche Mitteilungen aus dieser Zeit.

in bedeutendem Übermaße vorhanden; Sauerstoff und Wasserstoff fast in dem Verhältnisse, wie es nötig ist, um Wasser zu bilden. Das Öl, welches bei der trockenen Destillation entsteht, ist ebensowenig schon vorher im Zucker enthalten, wie die bei der Verbrennung entstehenden Kohlensäure und Wasser. Dieselbe Abhandlung zeigt aber auch, daß LAVOISIER bezüglich der Kohlensäureassimilation in den Grundzügen richtige und klare Anschauungen besaß (1).

1788 erschien die hochinteressante Mémoire sur la fermentation spiritueuse, worin LAVOISIER trotz mangelhafter Annahmen und Versuchsresultate zur Anschauung kam, daß der gärende Traubensaft in Kohlensäure und Weingeist (hier zuerst als „Alkohol" bezeichnet) zerfällt. Die berühmte zusammenfassende Darstellung der „antiphlogistischen" Chemie LAVOISIERS Traité élémentaire de chimie erschien 1789. Darin finden sich alle erwähnten biochemischen Entdeckungen, sowie eine nützliche Übersicht über die damals bekannten Pflanzenstoffe.

In Deutschland brachen sich LAVOISIERS Ansichten bekanntlich nur langsam Bahn. Von den deutschen Chemikern war es zuerst S. F. HERMBSTÄDT, welcher als Vorkämpfer für das „antiphlogistische System" auftrat.

Es darf wohl kühn behauptet werden, daß die heutige Biochemie unmöglich hätte aufgebaut werden können, wenn ihr nicht LAVOISIER mit seiner Theorie der Zusammensetzung der organischen Stoffe aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff die Grundlagen geliefert hätte.

In LAVOISIERS Arbeiten wurde auf den Stickstoffgehalt vieler organischer Stoffe nicht geachtet, und es haben sich die Kenntnisse von diesem wichtigen Bestandteile der Organismen nur sehr langsam geklärt.

Zerstreute Beobachtungen älterer Chemiker berichten über Ammoniakentwicklung bei der trockenen Destillation von Tier- und Pflanzenstoffen. Erst CL. L. BERTHOLLET (1748—1822) wies 1786 (2) Stickstoff allgemein in animalischen Substanzen nach, und bald galt der Stickstoffgehalt für tierische Stoffe als charakteristisch gegenüber Pflanzenstoffen. A. FR. DE FOURCROY unterschied 1789 drei Klassen von Tierstoffen nach der Stickstoffmenge, welche sie enthalten, und stellte wohl zuerst den Grundbegriff der Eiweißstoffe auf (3). Weiterhin wies FOURCROY (4)

---

1) Er sagt: „Pour se faire une idée de ce qui se passe dans cette grande opération que la nature semblait avoir jusqu'ici environnée d'un voile épais, il faut savoir qu'il ne peut y avoir de végétation sans eau et sans acide carbonique. Ces deux substances se décomposent mutuellement dans l'acte de la végétation par leur latus analogue; l'hydrogène quitte l'oxygène pour s'unir au charbon, pour former les huiles, les résines et pour constituer le végétal: en même temps l'oxygène de l'eau et de l'acide, carbonique se dégage en abondance, comme l'ont observé MM. PRIESTLEY, INGEN-HOUSZ et SENEBIER, et il se combine avec la lumière (für LAVOISIER waren Licht und Wärmestoff Elemente!) pour former du gaz oxygène." Daß LAVOISIER auch die atmosphärische Kohlensäure als Kohlenstoffquelle würdigte, geht aus einem Berichte über HASSENFRATZS Abhandlung „Sur la nutrition des végétaux" (1792) hervor, welcher in Oeuvres de Lavoisier, *IV*, 531 (1868) abgedruckt ist. SENEBIER wie HASSENFRATZ waren der Ansicht, daß die Kohlensäure durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen werde. LAVOISIER meinte, dies sei noch näher zu prüfen. Doch geht aus dem Berichte unzweifelhaft hervor, daß sich LAVOISIER der Ansicht zuneigte, daß die Pflanzen die Kohlensäure aus der Luft aufnähmen, und nicht aus der Erde. — 2) Journ. de Physique, *28*, 272 (1786). — 3) FOURCROY, Ann. de Chim., *1*, 40 (1789). Er sagt: „. . . à laquelle (mat. albumineux) il donne pour caractère de se concréter et de devenir opaque par la chaleur, par les acides et par l'alcool tels que le blanc d'oeuf, la partie séreuse du sang l'eau des hydropiques, la liqueur de l'amnios, la matière caséeuse." — 4) Sur l'existence de la matière albumineuse dans les végétaux. Ann. de Chim., *3*, 252 (1789). BONVOISIN, Crells Ann. (1795), *II*, 266, fand „eiweißartigen" Stoff in den Blumenblättern der Kornblume, BRACONNOT später „animalisch-vegetabilische" Substanz bei Pilzen.

auf die Ähnlichkeit des Klebers mit tierischen Stoffen hin; er betont, daß Pflanzensäfte (Cochlearia, Kresse) ebenso viskös sein können wie tierisches Eiweiß, in der Hitze gerinnen, fäulnisfähig sind, er vergleicht die Gallerte aus Früchten mit Leim. Eine Verallgemeinerung auf alle Pflanzen wurde noch lange nachher nicht durchgeführt, man sprach von „animalisch-vegetabilischer Substanz", „matière animalisée" usw. Erst später kam man zur Überzeugung, daß eiweißartige Stoffe zu den allgemein verbreiteten Pflanzenbestandteilen gehören.

C. W. SCHEELE (1742—1786), der berühmte Entdecker des Sauerstoffes, gehört auch zu den erfolgreichsten Pflanzenchemikern seiner Epoche. Ihm verdankt man die Darstellung reiner Weinsäure und Citronensäure; er zeigte 1785, daß die von BERGMANN durch Oxydation des Rohrzuckers mit Salpetersäure dargestellte „Zuckersäure" mit der Kleesäure von Oxalis und Rumex identisch ist und daß die früher für Gips gehaltene „Rhabarbererde" aus „Sauerkleesalz und Kalk" bestehe (1). Bald darauf erkannte er auch das weit verbreitete Vorkommen des kleesauren Kalkes in Wurzeln und Rinden. SCHEELE ist ferner der Entdecker der Äpfelsäure (1785), der Milchsäure (1780), der Harnsäure und der Gallussäure (1786).

Im Jahre 1784 gelang es ihm zu zeigen, daß bei Verseifung des Olivenöls mit Bleioxyd eine süßschmeckende Substanz gebildet wird, welche, mit Salpetersäure oxydiert, Kleesäure liefert: es war dies die Entdeckung des Glycerins. Die Weiterbearbeitung der Fettchemie aber wurde erst ein Vierteljahrhundert später durch CHEVREUL erfolgreich unternommen.

Im Chlorophyll hatte schon BERTHOLLET den Stickstoff nachgewiesen (2).

Von Pflanzenaschenstoffen war bis dahin bekannt: Kali (welches ROUELLE (3) für ein Produkt der Vegetation erklärte), Natron (4), Kalk, Schwefelsäure, Phosphorsäure (5) und Kieselsäure. Von den Arbeiten über Aufnahme und Bedeutung der Aschenstoffe aus dieser Zeit sind diejenigen CHR. ALBR. RÜCKERTS (6) ehrender Erwähnung wert. RÜCKERT hält dafür, daß die Kohlensäure im Boden als Lösungsmittel bei der Beschaffung der Aschenstoffe fungiere; er will durch Begießen mit kohlensaurem Wasser günstige Erfolge erzielt haben. RÜCKERT hat entschieden richtige Begriffe von der Wichtigkeit der Mineralstoffe, bekämpft die Theorie, daß nur organische Bodensubstanzen bedeutungsvoll für die Pflanze sind und nimmt die Bodenanalyse zu Hilfe, wenn es sich darum handelt, fehlende Bodenbestandteile künstlich zu ersetzen. Diese Vorstellungen sind z. B. jenen R. KIRWANS (7) weit überlegen, welcher die Aschenstoffe mehr wie ein Gewürz oder Verdauungsmittel, als wie ein Nährmaterial ansah. Im übrigen blieben bei den Chemikern und Bota-

---

1) Die bezüglichen Arbeiten SCHEELES finden sich in Crells Ann. (1784), *II*, 1; (1785), *I*, 19; (1785), *II*, 291, 513; (1786) *I*, 439. — 2) ROUELLE, Journ. de Méd., *40* (1773); MEYER, Crells Ann. (1784), *I*, 521, gab darin Phosphorsäure an. Nach J. G. GEORGI, Crells Ann. (1785), *1*, 277, sollte der Farbstoff eisenhaltig sein. Vgl. RÜCKERT, Crells Ann. (1788), *II*, 394. — 3) Beyträge z. d. chem. Ann. v. Crell, *1*, 124 (1785). — 4) Vgl. VAUQUELIN, Ann. de Chim., *18*, 65 (1793). — 5) Hierzu HASSENFRATZ, Crells Ann. (1789), *I*, 106. — 6) CHR. ALBR. RÜCKERT, Der Feldbau, chemisch untersucht usw., (Erlangen 1789), 2 Teile. Vgl. Crells Ann. (1788), *II*, 394; (1789), *II*, 284; (1790), *I*, 275. Wie weit RÜCKERTS Auffassung derjenigen seiner Zeitgenossen überlegen war, sieht man auch aus einer Mitteilung von PARMENTIER, Ann. de Chim., *11*, 278; Crells Ann. (1795), *II*, 227. — 7) R. KIRWAN, Crells Ann. (1796), *1*, 63 ff.

nikern die Ansichten bezüglich der Biochemie der Aschenstoffe noch Dezennien hindurch unrichtig und unklar (1).

Dies war im allgemeinen der Zustand der Biochemie in der ersten Zeit nach LAVOISIERS Tode. Einer der wenigen, welcher ganz im Geiste eines LAVOISIER und INGEN-HOUSZ als Chemiker und Biologen weiterarbeitete, war TH. DE SAUSSURE (1767—1845), den man wohl vielleicht als den größten Pflanzenbiochemiker ansehen darf, welchen die letzten Jahrhunderte hervorgebracht haben.

Schon die erste, 1797 erschienene Abhandlung SAUSSUREs, ob die Bildung der Kohlensäure zum Leben und Wachsen der Pflanzen notwendig sei (2), zeigt sein großes Talent in hellstem Lichte. Darin berichtet er über Versuche, welche das Pflanzenwachstum in atmosphärischer Luft, in Luft-Kohlensäuremischung und in kohlensäurefreier Luft betreffen, und faßt seine Ergebnisse in folgenden Sätzen zusammen. „Die Versuche beweisen 1. daß die Pflanzen wie die Tiere beständig Kohlensäure bilden, wie im Sonnenlichte, so im Schatten; 2. daß sie wie die Tiere diese Kohlensäure mit dem Sauerstoff der Atmosphäre bilden und daß, wenn man diese Kohlensäurebildung nicht wahrnimmt, der Grund darin liegt, daß die Kohlensäure, so wie sie gebildet ist, auch zersetzt wird; 3. daß die Gegenwart oder vielmehr die Verarbeitung der Kohlensäure zum Wachstum der Pflanzen in der Sonne nötig ist; 4. daß das Licht das Wachstum der Pflanzen insoweit befördert, als es zur Zersetzung der Kohlensäure beiträgt; 5. daß die stärkste Gabe von Kohlensäure, welche das Wachstum der Pflanzen im Sonnenlicht begünstigt, demselben im Dunkel bereits schädlich ist." Daraus geht am besten hervor, wie weit SAUSSURE schon damals in seinen biochemischen Auffassungen war. Und es ist erst JULIUS SACHS gewesen, welcher diesen Ideen volle allgemeine Anerkennung und Geltung verschaffen konnte!

SAUSSUREs berühmtes Hauptwerk sind die Recherches chimiques sur la végétation (1804) (3), welche in ihrer Inhaltsfülle, Tragweite der Versuche und vorsichtigen Darstellung bis heute unerreicht geblieben sind. Hier ist der Ort, wo SAUSSURE die grundlegenden quantitativ analytischen Daten für die Erkenntnis, daß die Landpflanzen ihren Kohlenstoffbedarf aus der Luftkohlensäure decken, geliefert hat. Dies ist ein ureigenes Verdienst, nachdem SENEBIER und HASSENFRATZ gemeint hatten, daß nur die im Bodenwasser gelöste Kohlensäure als Nährstoff in Betracht komme (4). Er legt weiter neuerdings die Verhältnisse der Sauerstoffatmung dar und bringt endlich seine wichtigen Versuche über die Versorgung mit Aschenstoffen.

Schon 1801 hatte HUMPHREY DAVY (5) die angeblich gelungenen Versuche mit Ernährung von Pflanzen mit reinem Wasser in geistreicher Weise zu widerlegen gesucht, indem er die Fähigkeit zur Elektrizitätsleitung als Beweis der Existenz von Mineralsalzen im Wasser heranzog,

1) Dies trotz der genialen Forschungen eines SAUSSURE. Noch 1807 konnte H. BRACONNOT (Ann. de Chim., *61*, 187) behaupten, daß die Pflanzen in reinem Wasser alles fänden, was sie zum Leben brauchten; der Dünger sollte nur das Wasser liefern, die „force organique aidée de la lumière solaire" brächte in der Pflanze die Erden, Alkalien, Metalle, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, vielleicht auch Stickstoff hervor. — 2) La formation de l'acide carbonique est-elle à la végétation? Ann. de Chim., *24*, 135 (1797) und ibid., p. 227. — 3) Jetzt leicht zugänglich in der von A. WIELER besorgten Übersetzung als No. 15—16 von „OSTWALDS Klassikern". — 4) J. SENEBIER, Physiologie végét., *III*, 227. J. H. HASSENFRATZ, Ann. de Chim., *13*, 178 u. 318 (1792); *14*, 55 (1792). — 5) Vgl. dessen „Elemente der Agrikulturchemie", 357 (1814). Deutsche Übersetzung.

und sich auch auf negativ verlaufene Versuche berief, in welchen Hafer in reinem kohlensauren Kalk kultiviert worden war. SAUSSURE lehrte nun die Unentbehrlichkeit der Aschenstoffe, und zeigte durch eine große Anzahl von Aschenanalysen, den ersten in ihrer Art, daß zwischen Aschenzusammensetzung und Entwicklungszustand der Pflanzenteile gesetzmäßige Beziehungen obwalten. Es war ihm völlig klar, daß es der Pflanze nicht auf organische Nahrung im Boden ankommt, sondern auf die im Bodenwasser gelösten Aschenstoffe; er wußte, daß man diese Aschenstoffe quantitativ in der Pflanze wiederfindet, so wie sie dem Boden entnommen sind, und nicht etwa im Organismus gebildet werden. Diese Grundwahrheiten wurden erst viel später Gemeingut der Wissenschaft, und bis auf die (auch heute noch nicht gänzlich aufgeklärte) aktive lösende Wirkung der Wurzeln im Boden hat man eigentlich nichts hinzu kennen gelernt.

Die Recherches chimiques von SAUSSURE sind in der Regel dasjenige Werk, worauf man beim Studium von Spezialfragen zurückgeht, und es könnte eine allgemeine historische Einleitung zur Biochemie der Pflanzen mit der Würdigung dieses Werkes ganz wohl ihren Abschluß finden. Von hier an teilt sich der Strom der Wissenschaft in eine Anzahl von Armen. und wir geben weitere historische Daten am besten in den einzelnen Kapiteln dieses Werkes. Nur die Marksteine der biochemischen Forschung im 19. Jahrhundert. die Einführung von Anschauungen und Methoden der allgemeinsten Bedeutung mögen zum Schlusse. dieser historischen Übersicht gebührend hervorgehoben werden.

Das Schicksal der pflanzlichen Ernährungslehre lag in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ganz in den Händen der Chemiker, und eine glückliche Fügung war es, daß die großen Chemiker dieser Zeit fast sämtlich, wie ein DAVY, DUMAS, BERZELIUS und LIEBIG für die biologische Chemie ein warmes Interesse hegten; die „poetischen Pflanzenphysiologen“, wie sie BERZELIUS mit feiner Ironie einmal nannte, lagen ja in den Banden einer wenig fruchtreichen naturphilosophischen Richtung (**1**).

Jedes Jahr brachte damals die Entdeckung einer außerordentlich großen Zahl von Kohlenstoffverbindungen aus dem Pflanzenreiche, und das Studium dieser reichen Ernte beherrschte die gesamte Chemie. Durch BERZELIUS, DUMAS und LIEBIG erhielt die Wissenschaft exakte Methoden, um die Grundstoffe der organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, und dadurch eine genaue Charakteristik der organischen Stoffe zu ermöglichen. Alle diese Substanzen galten als spezifische Produkte der Organismen. BERZELIUS (**2**) schrieb: „Ihre Bildung ist der organischen Natur vorbehalten und scheint der chemische Zweck der Organisation zu sein.“ Gerechtes Aufsehen mußte es daher erregen, als 1828 durch WÖHLER (**3**) die Möglichkeit gezeigt wurde, Harnstoff syn-

---

1) Vgl. hierzu auch F. RUNGE, Neueste phytochemische Entdeckungen, p. VII (1820). — **2**) BERZELIUS, Gilberts Ann., *42*, 37 (1812). — **3**) F. WÖHLER, Über künstliche Bildung des Harnstoffs, Pogg. Ann., *12*, 253 (1828). „Eine auch insofern merkwürdige Tatsache, als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet“ (WÖHLER, l. c.). Wieweit die Auffassung der Dinge wenige Jahre später gediehen war, zeigt eine interessante Äußerung von DUMAS aus dem Jahre 1836 (Handbuch d. angew. Chemie, *V*; Journ. prakt. Chem., *7*, 298 [1836]). „Es drängt sich mir die Überzeugung auf, daß die organische Chemie von der unorganischen durchaus nicht wohl getrennt werden kann. Denn man wird doch nicht im Ernst behaupten wollen, daß das Cyan und der Kohlenwasserstoff, welche beide

thetisch darzustellen. Es war dies die erste der vielen überraschenden Synthesen, welche der Chemie des 19. Jahrhunderts gelangen.

Nicht zu verwundern ist es, daß das Studium der Pflanzenaschenstoffe eine Zeitlang in den Hintergrund trat. Erst das erwachende Interesse an chemischen Stoffwechselversuchen brachte auch hier Fortschritte mit sich, und so konnten die alten unklaren Vorstellungen der sogenannten „Humustheorie" aus der Ernährungsphysiologie nach und nach verbannt werden.

Stoffwechselversuche an keimenden Samen verdanken wir schon einigen älteren Forschern, wie CHAPTAL, CRUIKSHANK, ferner SAUSSURE (**1**). Systematisch sehen wir später diese bedeutungsvollen Bestrebungen gepflegt von J. BOUSSINGAULT, einem der verdienstreichsten Biologen des 19. Jahrhunderts. BOUSSINGAULT (**2**) ging aus von Analysen der Futtermittel und der Düngerstoffe. Daran schlossen sich die ersten Stoffwechseluntersuchungen an Haustieren und die ersten Untersuchungen über die Zusammensetzung von Kulturpflanzen in verschiedenen Lebensstadien. Dadurch gewann die Pflanzenchemie erst wieder biologisches Interesse und biologischen Geist. Im Jahre 1824 trat JUSTUS LIEBIG auf den Plan der wissenschaftlichen Arbeit, und schnell gelang es seiner glänzenden Begabung, sich den ersten Platz unter Deutschlands Chemikern zu sichern. In der ersten Periode seines überaus fruchtbaren Schaffens beschäftigten ihn außerordentlich zahlreiche, trefflich ausgeführte Elementaranalysen pflanzlicher Substanzen. Er schlug vor, die einzelnen Verbindungen, welche im Organismus vorkommen, in ihren Veränderungen und Verwandlungen Schritt für Schritt durch die Elementaranalyse zu verfolgen, um so ein Verständnis für die chemischen Vorgänge des Lebens zu gewinnen (**3**). Die Entdeckung der Erscheinung der Isomerie bei organischen Substanzen, ferner die ersten Studien über Esterbildung, Hydrolyse und Fermente, welche sich an LIEBIGS berühmte Amygdalinarbeit anknüpften, und im weiteren Verlaufe bis zu den ersten Versuchen, Eiweißstoffe durch Hydrolyse abzubauen, führten, schufen wichtige Erweiterungen der biochemischen Auffassung und begründeten wohl die moderne Biochemie überhaupt. Wir sehen weiter LIEBIG, gleichzeitig mit BOUSSINGAULTS Wirken in Frankreich, landwirtschaftlich-chemischen Fragen zugewendet: er ist es, welcher klar erkennt,

---

einzig und allein immer nur bei der Zersetzung organischer Stoffe zum Vorschein kommen, der Mineralchemie angehörende Produkte seien, während die Sauerkleesäure, der Alkohol, der Äther, die Schwefelweinsäure, der Harnstoff organische Substanzen wären? Ich suche vergebens nach einem Unterschied, welcher diese Körper voneinander zu trennen vermöchte, finde aber durchaus keinen. Meiner Meinung nach gibt es keine eigentlichen organischen Stoffe. Ich erblicke nur in den organisierten Wesen sehr langsam wirkende Apparate, welche auf Stoffe in dem Momente ihrer Entstehung einwirken und auf solche Weise aus wenigen Elementen sehr verschiedene unorganische Verbindungen erzeugen."

1) CHAPTAL, Ann. de Chim., *74*, 317 (1810), studierte die Veränderungen im Öl- und Stärkegehalt während der Keimung, sowie CO_2-Abgabe und O-Aufnahme. Er fand den Quotienten $\frac{CO_2}{O_2} = 1$. N. CRUIKSHANK, Crells Ann. (1800), *II*, 195, hatte schon früher die Zuckerbildung und Sauerstoffatmung bei der Keimung der Gerste sowie das Ausbleiben der Zuckerbildung bei Sauerstoffmangel aufgefunden. — **2**) J. BOUSSINGAULT, Die Menge des Stickstoffes in Futtermitteln, Ann. de Chim. et Phys. (2), *63*, 225 (1836) und (2), *67*, 408 (1838); Düngeruntersuchungen, Stoffwechseluntersuchungen, ibid. (3), *15*, 97 (1845); Entwicklung der vegetabilischen Stoffe in der Kultur des Weizens, ibid. (3), *17*, 162 (1846). — **3**) Vgl. LIEBIG, Pogg. Ann., *34*, 570 (1835).

welche Nährstoffe die Kulturpflanzen dem Boden entnehmen, und wie eine rationelle Düngung vorzunehmen ist. Trotz mancher Irrtümer, welche hierbei unterliefen (wir werden im speziellen Teile des Buches mehrfach darauf zurückzukommen haben), bleibt es LIEBIGS unvergängliches Verdienst, die bereits von SAUSSURE klar erkannten Grundzüge der pflanzlichen Ernährung zu allgemeiner Kenntnis und Anerkennung zu bringen. Aus LIEBIGS Anregungen und Ideen wuchs die von SACHS, KNOP, NOBBE und anderen Forschern von 1860 an ausgebildete Methode der Wasserkultur hervor, welche noch mehr als die älteren Versuche von WIEGMANN und POLSTORFF (1842), sowie vom Fürsten zu SALM-HORSTMAR (1) geeignet waren, die Funktion der Wurzeln als Mineralstoffe aufnehmendes Organ der Pflanzen zu demonstrieren, und auf deren Durchbildung nnsere heutigen biochemischen Kenntnisse von den Aschenstoffen der Pflanze beruhen.

Im Jahre 1833 gelang es PAYEN und PERSOZ (2), in der Malzdiastase das erste Enzym aufzufinden und dessen Eigenschaften und Wirkungen zu studieren. Kurz danach wurde das Emulsin durch LIEBIG entdeckt. BERZELIUS (3) war es, welcher die Eigentümlichkeiten der Enzymwirkungen schon seit 1836 klar auffaßte und den Begriff der Katalyse aufstellte. MITSCHERLICH (4), welcher diese Wirkungen „Kontaktwirkungen“ nannte, erkannte die Bedeutung der Oberflächenwirkung bei diesen Erscheinungen. Dies waren die ersten Wurzeln einer biochemischen Forschungsrichtung, welche in den letzten Jahren des 19. Jahrhunderts namentlich durch die Schule W. OSTWALDS ihre exakte chemische Begründung erhielt und welche schon in unseren Tagen weitgehende Konsequenzen für die Auffassung der chemischen Lebensvorgänge mit sich gebracht hat.

Im Jahre 1837 zeigte TH. SCHWANN (5) in seinen berühmt gewordenen Versuchen, daß Weingärung und Fäulnis durch Luft, welche stark erhitzt worden ist, nicht übertragen wird, und sprach die Bierhefe, die bis dahin als auf chemischem Wege entstandenes Sediment betrachtet worden war, als einen Pilz an. Fast gleichzeitig (1838) äußerte sich CAGNIARD LATOUR (6) dahin, daß die Hefekügelchen organisiert seien und dem Pflanzenreiche angehörten. KÜTZING (7), welcher übrigens in bezug auf die Entstehung der Mikroben, wie fast alle damaligen Forscher, im Gegensatze zu SCHWANN sehr unkritische Ansichten vertrat, fand gleichzeitig die Essigbakterien auf. Sehr genaue und kritische Versuche über die Entstehung mikroskopischer Organismen veröffentlichte zu dieser Zeit F. SCHULZE (8). 1841 fanden BOUTRON und FRÉMY (9) die Milch-

---

1) A. J. WIEGMANN u. L. POLSTORFF, Über die anorganischen Bestandteile der Pflanzen (Braunschweig 1842); Fürst zu SALM-HORSTMAR, Versuche und Resultate über die Nahrung der Pflanzen (Braunschweig 1856). — 2) PAYEN et PERSOZ, Mémoire sur la Diastase, Ann. de Chim. et Phys. (2), *53*, 73 (1833). — 3) J. BERZELIUS, Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft. BERZELIUS, Jahresber. üb. d. Fortschr. i. d. phys. Wiss., *15*, 237 (1836). — 4) E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann., *55*, 209 (1842). — 5) TH. SCHWANN. Vorläufige Mitteilung, betreffend Versuche über die Weingärung und Fäulnis. Pogg. Ann., *41*, 184 (1837). Weil die Weingärung in seinen Versuchen nicht durch Strychnosextrakt, wohl aber durch Arsenit aufgehoben wurde, meinte er, der Erreger sei kein Tier, sondern eine Pflanze. — 6) CAGNIARD-LATOUR, Ann. de Chim. et Phys. (2), *68*, 206 (1838). p. 209 sagt er: „On peut donc regarder comme fort probable que les globules de la levure sont organisés, et qu'ils appartiennent au règne végétal“. — 7) F. KÜTZING, Mikroskop. Untersuchungen über die Hefe u. die Essigmutter. Journ. prakt. Chem., *11*, 385 (1837). — 8) F. SCHULZE, Pogg. Ann., *39*, 487 (1836). — 9) BOUTRON et E. FRÉMY, Ann. de Chim. et Phys. (3), *2*, 257 (1841).

säuregärung des Zuckers auf, PÉLOUZE und GÉLIS (1) 1844 die anaërobe Buttersäuregärung.

Diese Arbeiten, deren Resultate von den maßgebenden Chemikern dieser Zeit, wie BERZELIUS und LIEBIG, als unbefriedigend angesehen und nicht gut aufgenommen wurden, waren der erste Anfang der heutigen Mikrobenphysiologie, und es ist bekannt, daß ihre Blütezeit in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts sich an die glänzenden Erfolge von L. PASTEUR anschloß, welcher der Wissenschaft klare Vorstellungen über Verbreitung der Mikroben und Infektion brachte, die Prinzipien der Ernährung der Mikroorganismen auffand, schließlich die außerordentlich wichtige Tatsache des Lebens ohne Sauerstoff entdeckte und sicherstellte, so daß heute die Biochemie der kleinsten Lebewesen eines der bestdurchgearbeiteten Gebiete unserer Wissenschaft darstellt. Die wichtigsten Entdeckungen des letzten Vierteljahrhunderts auf biochemischem Gebiete: die Salpeterbildung, die Bindung des Stickstoffes durch die Leguminosen und durch Bodenbacterien schließen sich an die Forschungen der PASTEURschen Schule an.

Nachdem die Botaniker Dezennien hindurch, das neugewonnene Hilfsmittel der verbesserten Mikroskope benützend, an den Grundlagen der mikroskopischen Anatomie gearbeitet hatten (mit welchem Erfolge, zeigen uns um die Mitte des Jahrhunderts die Werke eines MOHL und SCHLEIDEN), brach von 1860 an eine neue Blütezeit der experimentellen Physiologie an, die, von JULIUS SACHS mit glänzenden Mitteln begonnen und besonders von W. PFEFFER fortgeführt, alle die vielen Erfolge gebracht hat, deren wir uns heute erfreuen (2).

Es steht zu erwarten, daß die experimentell chemische Arbeitsrichtung immer mehr an Einfluß gewinnen wird und die lange Zeit hindurch in der Botanik vielleicht viel zu einseitig getriebene mikrochemische Methodik in kurzem jenen Platz einnehmen wird, der ihr gebührt: als wichtige Bestätigung von Analysenresultaten und als Mittel zur Verfolgung der Vorgänge in der lebenden Zelle (3).

Die moderne Chemie bedenkt die Biologen überreichlich mit neuen Methoden und Problemen. Ein weites Gebiet zu biochemischer Arbeit brachten die Studien über das asymmetrische Kohlenstoffatom und die sterische Konfiguration der Kohlenstoffverbindungen von VAN T' HOFF, WISLICENUS, E. FISCHER. Die Biochemie der Zucker und ihrer Derivate, wie sie FISCHER selbst inauguriert hat, zeigt am besten, was hier geleistet wurde und wieviel noch der Arbeit offen steht. Die letzten beiden Dezennien in ihrer rapiden Entwicklung der allgemein-chemischen, gewöhnlich als „physikalisch-chemischen“ bezeichneten Methoden und Anschauungen schufen für die Biochemie eine heute noch nicht entfernt zu übersehende Fülle von Anregungen und neuen Fragestellungen. Der Ausspruch von W. OSTWALD (4), dem die neueste biochemische Richtung so vielfache Förderung verdankte, daß die physiko-chemischen Errungenschaften der jüngsten Zeit der Biochemie eine Entwicklung prognostizieren

1) PÉLOUZE et GÉLIS, Ann. de Chim. et Phys. (3), *10*, 434 (1844). — 2) Die Geschichte der Pflanzenbiochemie von 1860—1900 behandelt J. REYNOLDS GREEN, A History of Botany 1860—1900, p. 278 ff. (Oxford 1909). — 3) Grundlagen für eine moderne Mikrochemie schafft F. EMICH, Lehrb. d. Mikrochemie (Wiesbaden 1911). Biolog. Anwendungen: A. B. MACALLUM, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth. *V*, (2), 911 (1912). O. TUNMANN, Pharm. Post (1911). — 4) W. OSTWALD, Ztsch. physik. Chem., *23*, 708 (1897). Verhandl. Gesellsch. dtsch. Naturf. u. Ärzte, 73. Vers. z. Hamburg I, 200 (1902).

lassen, welche an Bedeutung der von LIEBIG angeregten Entwicklung nicht nachstehen wird, ist bereits heute in Erfüllung gegangen.

Aber auch die Tierbiochemie brachte der pflanzlichen Ernährungslehre in den letzten Jahren eine reiche Zahl von Anregungen, Methoden und Anschauungen. Dürfen wir ja doch glauben, daß biologische Theorien im allgemeinen um so näher an die Wahrheit heranrücken, je allgemeiner sie im Pflanzen- und Tierreiche entsprechende Anwendung finden können; die Grundgesetze aller Organismen scheinen dieselben zu sein. Eine Reihe von Arbeiten hervorragender Zoochemiker zeigen, wie auch auf der anderen Seite das Interesse für phytochemische Probleme bei weitblickenden Forschern rege erhalten worden ist. Die von KÜHNE und seiner Schule erfolgreich angebahnte, von F. HOFMEISTER, A. KOSSEL, E. FISCHER und vielen anderen Forschern mit großem Glücke weiter bearbeitete Chemie der Eiweißsubstanzen hat auch für die Pflanzenbiochemie viele wichtige Ergebnisse gebracht, und bleibt eines der wichtigsten Gebiete für die Arbeit des 20. Jahrhunderts. Die Enzymforschung ist namentlich durch die von E. SALKOWSKI (1), später von SCHMIEDEBERG zuerst angewendete, sodann besonders im HOFMEISTERschen Laboratorium technisch hochausgebildete Methodik der aseptischen Autolyse mächtig gefördert worden. Wir sind hierdurch in den Stand gesetzt, zahlreiche Prozesse im Organbrei chemisch zu verfolgen, und ihre Unabhängigkeit vom übrigen Lebensgetriebe zu erweisen. Die Frage, ob synthetische Wirkungen von Enzymen im Organismus eine Rolle spielen, wird auf diese Art weiter bearbeitet werden können. Es schließen sich die von E. BUCHNER ausgebildeten Methoden, Organpreßsäfte zu bereiten und ihre Wirkungen zu studieren, an diese Versuche an.

Endlich hat die moderne Immunochemie und Serobiologie auch der Biochemie der Pflanzen ein verheißungsvolles Feld erschlossen; die wenigen Bemühungen, welche bis jetzt in dieser Richtung aufgewendet worden sind, haben bereits gezeigt, daß dieselben Gesetze der Assimilation körperfremder Eiweißarten und der Eliminierung artfremder Proteinkomplexe im Pflanzenorganismus herrschen wie bei den höheren Wirbeltieren.

Die Serobiologie hat für uns ein besonderes Interesse, weil sie uns zeigt, in welch reichem Maße die Biologie die Mittel ersetzt, welche bisher die organische Chemie für die chemische Biologie aufzubringen hatte. Die kommende Epoche unserer Wissenschaft wird immer mehr erweisen, wie biologische Methoden der chemischen Forschung zu Hilfe kommen. Fast unbebaut liegt noch ein weites Gebiet vor uns: die Untersuchung der Variations- und Vererbungserscheinungen im Stoffwechsel der Pflanze. Hier dürfte durch die Vereinigung der Forschungsmittel der Biologie und analytisch-chemischen Technik ein gewaltiger und dauernde Erfolge bringender Vorstoß zur Aufhellung der Lebenserscheinungen zu erzielen sein.

So sehen wir heute den Fortschritt der Pflanzenbiochemie allenthalben in vollem Flusse, und zahlreiche, kaum erschlossene Hilfsquellen bieten Erfolge und Verheißungen. Auch die praktischen Anwendungen, welche Landwirtschaft, Gärungstechnik, Zuckerfabrikation, medizinische Bakteriologie und viele andere Disziplinen aus der theoretischen Biochemie geschöpft haben, werden mit reichlichem Zins das Entlehnte zurück-

1) E. SALKOWSKI, Ztsch. klin. Med., *17*, 77, Suppl. (1890). Deutsch. Klin., *11*, 147.

erstatten. Ich erinnere nur an die kaum noch hinreichend gewürdigte Bedeutung, welche die genaue Untersuchung der von der Großindustrie in großen Massen gelieferten Produkte für die theoretische Wissenschaft hat; viele im Pflanzenorganismus in relativ verschwindend kleiner Menge vorhandene Substanzen, Zwischenprodukte des Stoffwechsels, welche im Laboratoriumsversuch der minimalen Quantität halber kaum zu fassen sind, werden auf diesem Wege der Untersuchung zugänglich.

Die Biochemie ist weit entfernt von den einstigen Träumen der Chemiker und Physiologen, eine künstliche Zelle zu erzeugen, oder das chemische Gesetz, welches allein alle Lebensvorgänge diktiert, ausfindig zu machen. Die besonnene Forschung von heute kann nur das Ziel verfolgen, Vergleichsmomente zu finden zwischen chemischen Vorgängen außerhalb des Organismus, und den Prozessen im lebenden Organismus selbst. Die Auffindung gleichartiger Verhältnisse in bestimmten Fällen dient der Vereinfachung unserer Vorstellungen, der „Ökonomie des Denkens" (E. Mach). Im Hinblick auf das Ideal der biologischen Forschung, die Lebensvorgänge zu verstehen und alle ihre wechselseitigen Beziehungen aufzudecken, ist auch die Biochemie nur ein Mittel von vielen, allerdings eine der mächtigsten Waffen, die wir besitzen.

Allgemeine Biochemie.

Erstes Kapitel: Das Substrat der chemischen Vorgänge im lebenden Organismus.

§ 1.

Das Protoplasma und seine Stoffe.

So wie der Chemiker an seinen Untersuchungsmaterialien einerseits die dem Objekte veränderungslos gegebenen Eigenschaften: Aggregatzustand, Farbe, Lichtbrechung, Dichte usw. studiert, andererseits aber experimentell Bedingungen aufzufinden trachtet, unter welchen sich diese Eigenschaften ändern, und dann die Gesetze dieser Änderungen zu fixieren sucht, so hat auch die Biologie bei der chemischen Erforschung der Lebenserscheinungen zu Werke zu gehen. Unsere erste Aufgabe bildet daher die Untersuchung des Substrates, in welchem sich die Lebensvorgänge abspielen. Mit OSTWALD (1) können wir auch von den „Zustandseigenschaften" des Lebenssubstrates sprechen, wenn wir dessen beständige Eigenschaften im Auge haben.

Während aber der Chemiker bei der Feststellung der „Zustandseigenschaften" seiner Objekte selten eine Störung erfährt, arbeitet der Biologe mit Dingen, welche oft unter seinen Händen andere Eigenschaften annehmen. Bei jeder Untersuchung erfährt er, daß er es mit Objekten zu tun hat, in welchen ohne Unterbrechung sich langsame oder rasche Veränderungen der chemischen Eigenschaften vollziehen, Veränderungen, die man in der inorganischen Natur nicht findet, und welche einen hervorragenden Charakterzug des lebenden Organismus bilden. OSTWALD (2) berührt diese Verhältnisse mit folgenden Worten: „Für alle Lebewesen ist ein nie fehlendes Kennzeichen der Energiestrom. Meist bezeichnet man den hier stattfindenden Vorgang mit dem Namen Stoffwechsel. Dieses Wort trifft aber nicht die Hauptsache." Diese Veränderungen fallen unter den Begriff der „chemischen Reaktionen" oder der „Vorgangseigenschaften" (OSTWALD). Daß sie in mannigfacher Erscheinung ohne unser Zutun an lebenden Objekten erfolgen, bedingt manche Besonderheit der biochemischen Arbeitsmethodik. Die Chemie, welche meist erst experimentelle Erzeugung von Reaktionen zu deren Studium nötig hat, liefert uns wenige methodische Anhaltspunkte in dieser Richtung.

Für die Biochemie sind sowohl experimentell hervorgerufene als freiwillig an dem lebenden Substrate ablaufende Reaktionen von großer

---

1) W. OSTWALD, Die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chem., 5. Aufl. (1910). — 2) W. OSTWALD, Vorles. üb. Naturphilosophie, p. 312 (1902).

Bedeutung. Wir können einmal Vergleiche ziehen zwischen Reaktionen verschiedener Stoffe außerhalb des Organismus und Prozessen, welche sich im lebenden Organismus abspielen. Dabei treten Analogien und Differenzen zutage, auf Grund deren wir mit verschieden großer Wahrscheinlichkeit Rückschlüsse auf die Natur der betreffenden Lebensvorgänge ziehen dürfen. Eine andere Methode ist die, mit dem Lebenssubstrate selbst zu arbeiten und zu versuchen, wie es sich beim Zusammenbringen mit gewissen Stoffen oder bei der Herstellung bestimmter Bedingungen verhält. Hierbei sind jedoch die Schwierigkeiten zu überwinden, welche sich aus der Veränderlichkeit des Materials ergeben, und erst in neuerer Zeit, seit man imstande ist, die Beteiligung anderer Lebewesen an den Prozessen im Untersuchungsmaterial sicher auszuschalten, sind hier größere Erfolge erzielt worden.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es eine Abstraktion ist, vom Substrate der Lebensvorgänge zu sprechen, ohne die darin stattfindenden chemischen Reaktionen zu berücksichtigen. Es ist ferner zuzugestehen, daß sich die Zustandseigenschaften biologischer Objekte nie so vollkommen untersuchen lassen wie an chemischen Objekten, weil eben in den Organismen sich stetig Veränderungen unbekannter Natur vollziehen. Doch bleibt noch immer genug übrig, um reichlich Anregung zum Studium dieser Eigenschaften zu finden.

Seit der Forschungsepoche von MOHL und SCHLEIDEN (1) ist in der Botanik die Erkenntnis fest begründet, daß das **Protoplasma** der Zellen pflanzlicher Organismen der Träger der Lebenserscheinungen sei, und daß das Leben erlischt, sobald die Zellen ihr Protoplasma verlieren. FERD. COHN (2) erklärte 1850 zuerst das pflanzliche Protoplasma und die tierische Sarkode für übereinstimmende Gebilde. Das Protoplasma mit seinen chemischen Eigenschaften bildet daher das erste und vornehmste Studienobjekt für die Biochemie.

Eine Reihe von Beobachtungen hat ergeben, daß sich chemische Veränderungen verschiedener Art im Organismus auch an solchen Stellen regelmäßig vollziehen, die vom Zellplasma räumlich getrennt sind, z. B. in der Mittellamelle der Zellhaut. Die auffallenden Erscheinungen beim Wachstum der mit verschiedenfachen Leisten, Vorsprüngen, Stacheln versehenen Außenhaut von Sporen und Pollenkörnern hat HANNIG (3) in ihrem Wesen durch die Aufdeckung der „Periplasmodien“ einfach erklärt. Die Ansicht, daß Protoplasma auch in der Zellmembran enthalten sei (4), ist unzureichend gestützt und auch völlig entbehrlich.

J. v. HANSTEIN (5) schlug vor, den Protoplasmaleib der Zelle, sobald man ihn als organisches aktives Ganzes hinstellen will, als „Proto-

1) H. v. MOHL, Botan. Ztg. (1846), p. 73; Vegetabil. Zelle, p. 42 (1851). M. J. SCHLEIDEN, Grundzüge der wissensch. Botanik, 4. Aufl., p. 136 (1861); auch N. PRINGSHEIM, Bau und Bildung der Pflanzenzelle (1854). [Ges. Abhandl., *III*, 33.] — 2) F. COHN, Nov. Act. Leopold., *22*, 605 (1850). M. SCHULZE, Das Protoplasma d. Rhizopoden (1863). — 3) Chemische Veränderungen der Mittellamelle in verschiedenen Lebensstadien der Zelle. L. MANGIN, Journ. de Botan. (1893). CH. E. ALLEN, Botan. Gaz., *32*, 1 (1901). Selbständiges Wachstum der Zellmembran: E. STRASBURGER, Wachst. veget. Zellhäute (Jena 1889) und Jahrb. wiss. Botan., *31*, 511 (1898). C. E. CORRENS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 587 (1894); Botan. Ztg. (1898), Abt. II, 219. H. FITTING, Botan. Ztg. (1900), Abt. I, 131. E. HANNIG, Flora *102*, 209, 335 (1911). — 4) Allgemeines Vorkommen von Protoplasma in Zellmembranen nimmt besonders J. WIESNER an (Elementarstruktur und das Wachstum der lebenden Substanz, p. 149 [1892]), zumindest so lange, als die Zellhaut wächst (Anat. u. Phys. d. Pfl., 4. Aufl., p. 27 [1898]). Vgl. auch F. O. BOWER, Rep. Meet. Brit. Assoc., p. 535 (1883). — 5) JOH. v. HANSTEIN, Botan. Abhandl., *4*, II, 9 (1880).

plast" zu bezeichnen, während er „die hypothetische Stoffverbindung" des Protoplasmas mit dem Namen „Protoplastin" belegen wollte. Mit dieser Unterscheidung des Apparates vom Stoff im Zellplasma war die Bahn betreten, welche in den letzten Dezennien zur Aufstellung der modernen „Maschinentheorie" des Protoplasmas geführt hat. Diese Theorie steht im Gegensatze zu einer anderen Auffassung, welche aus den stofflichen Eigenschaften des Protoplasmas seine Fähigkeiten und Tätigkeiten erklären will. Die erste Ansicht hat besonders in J. REINKE (1) einen Vertreter gefunden, die zweite Anschauung wird beispielsweise von O. LOEW (2) bevorzugt.

Hier ist es nicht unsere Sache, zu untersuchen, wieweit ein vollkommenes Verständnis der Lebenserscheinungen mit Hilfe der einen oder der anderen Theorie erreichbar erscheint. Naturgemäß hat sich die Biochemie aber an die Eigenschaften der Stoffe zu halten und zu erforschen, wieweit eine wissenschaftliche Erkenntnis durch das Studium stofflicher Eigenschaften möglich ist.

Daß die Substanz des Protoplasmas kolloidalen Charakter hat und daß wesentlich Eiweißstoffe an ihrer Zusammensetzung beteiligt sind, ist bereits das Ergebnis der ersten eingehenden Studien über das Zellplasma gewesen. Die kolloidale Beschaffenheit des Myxomycetenplasmas wurde von DE BARY und von CIENKOWSKI (3) studiert. Der Eiweißgehalt wurde seit 1862 insbesondere durch J. SACHS und W. HOFMEISTER hervorgehoben. Letzterer (4) charakterisiert das Protoplasma, wie folgt: „Zähflüssige Beschaffenheit, reichlich Wasser enthaltend, von leichter Verschiebbarkeit seiner Teile; quellungsfähig, in hervorragender Weise die Eigenschaften einer Kolloidsubstanz besitzend — ein Gemenge verschiedener organischer Substanzen, unter denen eiweißartige Stoffe und solche der Dextrinreihe nie fehlen, von der Konsistenz eines mehr oder minder dicklichen Schleimes, mit Wasser nur langsam und nicht in jedem beliebigen Verhältnisse mengbar: das Protoplasma."

HANSTEIN (5) faßte sein „Protoplastin" direkt als „ein einheitliches Albuminat oder eine Gesellschaft von Albuminaten" auf. Ähnlich hatte sich bereits SCHLEIDEN (6) geäußert.

Die erste eingehende quantitative Analyse eines vorwaltend aus Protoplasma bestehenden Materials war die bekannte Untersuchung des Plasmodiums von Fuligo varians (Aethalium septicum) durch REINKE (7) (1880). Das Material enthielt über 27 % der Trockensubstanz an Calciumcarbonat. Nach Abrechnung dieses Bestandteiles stellt sich das Analysenergebnis REINKES wie folgt:

---

1) J. REINKE, Untersuch. a. d. botan. Inst. z. Göttingen, II (1881), Einleitung in die theoret. Biologie, 2. Aufl. (1911); vgl. auch bes. W. PFEFFER, Pflanzenphysiol., 2. Aufl., *I*, 3 u. 52 (1897). — 2) O. LOEW, Die chemische Ursache des Lebens, und viele spätere im folgenden zitierte Schriften dieses Forschers. — 3) BARY (Mycetozoen [1864]) hält das Plasma für eine Substanz, die an verschiedenen Punkten wechselnde Kohäsion besitzt. CIENKOWSKI, Jahrb. wiss. Botan., *3* (1863) meint, das Plasma der Myxomyceten bestehe aus einer hyalinen zähen Grundmasse und einer körnerführenden Flüssigkeit. — 4) HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 1 (1867). — 5) J. v. HANSTEIN, Das Protoplasma, p. 25 (1880). — 6) M. J. SCHLEIDEN, Grundzüge, 4. Aufl., p. 136 (1861). — 7) J. REINKE, Botan. Ztg. (1880), p. 815. REINKE und RODEWALD, Untersuch. a. d. botan. Inst. Göttingen, II (1881). REINKE und Z. KRÄTSCHMAR, Ebenda, III (1883); auch REINKE, Einleit. i. d. theoret. Biologie, p. 248 (1911); vgl. auch FÜRTH, Vergl. Physiologie d. nied. Tiere, p. 36 (1903). A. KANITZ, Das Protoplasma als chemisches System. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, *II*, 1. Hälfte, 213 (1909). E. ZACHARIAS, Sammelbericht üb. chem. Beschaffenheit von Protoplasma u. Zellkern; Progress. rei bot., *3*, 67 (1909).

Phosphorhaltige Proteide (wenig Nuclein, viel „Plastin“) . .	40,0 Proz.
Eiweiß und Enzyme	15,0 „
Xanthinbasen, kohlensaures Ammon, Asparagin, Lecithin . .	2,0 „
Kohlenhydrate (Zucker und Glycogen)	12,0 „
Fett	12,0 „
Harz	1,5 „
Cholesterin	2,0 „
Calciumformiat, -acetat und -oxalat	0,5 „
Kali und andere anorganische Salze, Phosphorsäure	6,5 „
Unbestimmte Stoffe	6,5 „

Im Hinblick auf die seitdem weit vorgeschrittene chemische Technik und unsere heutigen Kenntnisse in der Eiweißchemie wären neuerliche Analysen von Schleimpilzen und anderen geeigneten Objekten von großem Interesse. Von einschlägiger Bedeutung ist eine Studie von Sosnowski (1) über die Bestandteile des Paramaecium caudatum, sowie eine Arbeit von O. Emmerling (2) über die Hydrolyse von Noctiluca miliaris.

Aus den Angaben von Reinke und Rodewald ist übrigens zu ersehen, daß 50—75 % der Protoplasmatrockensubstanz aus Stoffen der Eiweißklasse im weiten Sinne bestehen dürften, während von den übrigen Substanzen ungefähr die Hälfte Fett und Kohlenhydrate sein können. Reinkes „Plastin“ ist viel zu unvollkommen bekannt (ebenso sein Aethalium-Myosin und Aethalium-Vitellin), als daß ein bestimmtes chemisches Urteil über die Substanz möglich wäre (3). Doch geht man kaum fehl, wenn man es als ein Gemenge komplexer Proteide ansieht. Über ähnliche Stoffe aus Paramaecium berichtet auch Sosnowski. Die genuinen Eiweißstoffe treten nach den bisherigen Erfahrungen im Protoplasma nur in relativ kleiner Menge auf. In den Bereich der plastinartigen Proteide zählen auch die von F. Schwarz (4) als Linin, Paralinin usw. bezeichneten Stoffe, deren namentliche Unterscheidung jedoch kaum empfehlenswert erscheint. Etard (5) hat diese konstituierenden Proteide des Plasmas als „Protoplasmide“ bezeichnet.

Es wird sich z. B. auch bei der Analyse embryonaler Gewebe, welche mit Samenembryonen oder Wurzelspitzen ganz gut durchführbar wäre, voraussichtlich herausstellen, daß ähnlich wie bei Leukocyten Nucleoproteide einen sehr erheblichen Anteil am Aufbau des Protoplasma (Zellkern) haben können. Andere Differenzen sind bei Samenfäden vorauszusehen, welche vielleicht wie tierische Spermatozoen reichlich Protamine oder Histone enthalten (6).

Reinke hat das Verdienst, darauf hingewiesen zu haben, daß Eiweißstoffe nicht die einzigen wichtigen Protoplasmabestandteile sind,

---

1) J. Sosnowski, Zentr. f. Physiol., *13*, 267 (1899). Die Hypothese von Herrera (Ref. Botan. Zentr. *92*, 513, *93*, 210 [1903] und Biochem. Zentr. [1903], Ref. Nr. 917), wonach das natürliche Protoplasma als ein „anorganisches, von mancherlei Substanzen durchsetztes Metaphosphat“ aufzufassen sei, entbehrt jeder Begründung. A. L. Herrera, Notions générales de biologie et de plasmogénie (Berlin 1906). — 2) O. Emmerling, Biochem. Ztsch., *18*, 372 (1909). Über eine Coccidie: Th. Panzer, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 109 (1911). — 3) Auch V. Ružička, Arch. Zellforsch., *I*, 587 (1908) bringt nichts wesentlich Neues zur Plastinfrage. — 4) F. Schwarz, Die morphol. u. chem. Zusammensetzung des Protoplasma. Cohns Beiträge Biol. d. Pfl., *5*, I (1887). — 5) A. Etard, Ann. Inst. Pasteur, *15*, 398 (1901); *17*, 74 (1903). Über Hydrolyse von Protoplasmasubstanzen: A. Etard und A. Vila, Compt. rend., *150*, 1709 (1910). — 6) Versuche in dieser Richtung bei E. Zacharias, Ber. botan. Ges., *11*, 293 (1893) [Zellkern]; ibid., *19*, 377 (1901) [Samenfäden].

sondern eine Reihe anderer organischer Verbindungen, wie Lecithin, Cholesterin, Aminosäuren, Kohlenhydrate zum Bestande des Ganzen voraussichtlich ebenfalls nötig sind. KOSSELS (1) „primäre Zellbestandteile“ fallen wesentlich mit den Protoplasmabestandteilen REINKES zusammen, während die „sekundären Zellbestandteile“ die Reservestoffe, sowie die besonderen Zellen eigentümlichen Substanzen darstellen. Den hervorragend wichtigen Anteil, welchen die kolloidalen Eiweißstoffe d. Protoplasmas an der Struktur des Protoplasten nehmen, haben aber REINKE und RODEWALD dadurch anerkannt, daß sie dem Plasma die Natur eines festeren schwammartigen Gerüstes zuschrieben, welches aus äußerst feinen und zahlreichen anastomosierenden Platten und Fäden bestehe und in seinen Hohlräumen (HANSTEINS „Enchylema“) Flüssigkeit enthalte. Damit war auch der Bedeutung kolloidaler Strukturen für die Verhältnisse der lebenden Zelle schon vorausgreifend Rechnung getragen.

§ 2.

Allgemeine Betrachtungen über Kolloide (2).

Die überragende Bedeutung kolloidaler Stoffe für die Organismenwelt ist seit langer Zeit erkannt. Die Biologie mußte es deshalb mit Freude begrüßen, daß seit einem Dezennium die wissenschaftlichen Chemiker mit großem Erfolg bestrebt sind, die Natur des kolloidalen Zustandes und dessen Beziehungen zum kristallinischen Zustande der Materie aufzuklären.

Für den ersten Erforscher der Kolloide, TH. GRAHAM (3), waren die von ihm so benannten Kolloide Stoffe, die in scharfem Gegensatze zu den „Kristalloiden“ stehen. Kolloide diffundieren sehr langsam, passieren gar nicht durch Dialysiermembranen hindurch, und sind nicht in Kristallen zu erhalten. Kristalloide hingegen diffundieren und diosmieren sehr schnell und leicht und kommen regelmäßig in Kristallform vor. GRAHAM erschienen beide Gruppen wie zwei verschiedene Welten der Materie. Wir aber wissen heute, daß die Differenzen zwischen Kolloiden und Kristalloiden nur graduelle sind. Typisch kolloidale Zellinhaltsstoffe, wie Albumine, Amylodextrin, konnten zum Kristallisieren gebracht werden, und andererseits sind viele typische „Kristalloide“ bereits in kolloidalem Zustand erhalten worden. So bildet Kochsalz in Petroläther nach PAAL (4) eine orangegelbe kolloidale Flüssigkeit. Vielleicht sind die allermeisten Stoffe der inorganischen und organischen Welt unter geeigneten Bedingungen sowohl im kolloidalen als im kristalloiden Zustande existenzfähig und man hätte eher von kolloidalen und kristalloiden Zuständen, als von kolloidalen und kristalloiden

---

1) A. KOSSEL, Arch. Anat. u. Physiol., Phys. Abt., p. 181 (1891). Auf die geistvollen Ausführungen L. ERRERAS (Rec. d'Oeuvres, Physiol. Gén., p. 183 (1910), warum sich hauptsächlich nur Elemente niederen Atomgewichts am Aufbau der lebenden Substanz beteiligen, sei hier nur beiläufig hingewiesen. — 2) Aus der reichen Literatur über Kolloidchemie sind die für den Physiologen wichtigsten Werke: H. FREUNDLICH, Kapillarchemie (Leipzig 1909). WO. OSTWALD, Grundriß der Kolloidchemie, 2. Aufl. (Dresden 1911). R. ZSIGMONDY, Über Kolloidchemie (Leipzig 1907). R. HÖBER, Physikal. Chemie d. Zelle u. d. Gewebe, 2. Aufl. (Leipzig 1906). H. BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie u. Medizin (Dresden 1912). R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie (Leipzig 1912). — 3) TH. GRAHAM, Lieb. Ann., *121*, 1 (1861). Auch OSTWALDS Klassiker, Nr. 179 (1911). Nach J. GUARESCHI, Kolloid-Ztsch., *8*, 113 (1911), hat FRANCESCO SELMI bereits vor GRAHAM die Unterscheidung zwischen Kristalloiden und Kolloiden erfaßt. — 4) C. PAAL, Ber. chem. Ges. *39*, 1436 (1906).

Stoffen zu reden [1]. Immerhin neigen unter den gewöhnlichen Bedingungen viele Stoffe so außerordentlich zur Annahme des kristallinischen Zustandes, andere so sehr zum kolloiden Zustand, daß sie praktisch nach wie vor als „Kristalloide" bzw. „Kolloide" gelten können. Die unscharfe Abgrenzung des Kolloidbegriffes äußert sich ferner darin, daß sich bei verschiedenen Kolloiden alle möglichen Abstufungen des Vermögens der Diosmose [2] ergeben haben, sowie auch ungleiche Ausprägung der anderen typischen Kolloideigenschaften. Für solche Substanzen, zu denen physiologisch wichtige Stoffe wie Peptone und Seifen gehören, hat FREUNDLICH die Benennung Semikolloide vorgeschlagen.

Die Kolloide sind, wie es typisch der Leim zeigt, je nach dem Gehalte an Lösungsmittel (Wasser) entweder dünne, wasserähnliche oder visköse, klebrige, fadenziehende, dicke Flüssigkeiten, oder mehr oder weniger konsistente Gallerten, oder bei sehr geringem Wassergehalt selbst hornartig spröde feste Massen. GRAHAM faßte die kolloiden Flüssigkeiten als „Sole" zusammen; die mehr weniger festen Zustände aber nannte er „Gele". In lebenden Zellen spielt ausschließlich Wasser die Rolle des Sol-bildenden Lösungsmittels und des Quellungsmittels gallertiger Gele. Es handelt sich um Hydrosole und Hydrogele. Künstlich wurden viele Sole und Gele bereitet, welche an Stelle von Wasser ein organisches Lösungsmittel, wie Alkohole, Petroläther, Benzol, enthalten. Dies sind „Organosole" und „Organogele". Sole und Gele gehen bei den Zellkolloiden, wie Eiweiß, Leim, Stärkekleister, Seifen, kontinuierlich mit Abnahme resp. mit Zunahme des Wassergehaltes ineinander über.

Hinreichenden Wassergehalt vorausgesetzt, spielt die Temperatur in den Beziehungen zwischen Solzustand und Gelzustand solcher Kolloide eine wichtige Rolle, so daß das Kolloid seinen gelartigen Zustand nur unterhalb einer bestimmten Temperaturgrenze beibehält und bei höheren Temperaturen ein Sol darstellt. Solche Veränderungen pflegen umkehrbar zu sein. Die Vorstellungen vom festen und flüssigen Aggregatzustand, der bei den Kristalloiden eine scharfe Grenze aufweist, passen meist nur unvollkommen auf derartige Kolloide, und es gibt hier zahlreiche als halbflüssig, weich, halbfest zu bezeichnende Zustände, welche für die Kolloide des lebenden Protoplasmas bei gewöhnlicher Temperatur hoch charakteristisch sind, und in der unbelebten Natur unter den gewöhnlichen physikalischen Verhältnissen nirgends in dem Maße vorkommen. Bei vielen anderen Kolloiden hingegen besteht zwischen Sol- und Gelzustand eine scharfe Grenze, so daß beim Erhitzen, oder durch kleine Zusätze von Stoffen, selbst durch starkes Schütteln eine mehr oder weniger vollständige Ausscheidung von Kolloid aus der Flüssigkeit als Gel erfolgt. Solche Vorgänge pflegt man als Gerinnung, Koagulation zu bezeichnen. Es ist sehr merkwürdig, wie geringe Anlässe häufig in Solen Koagulation erzeugen. Koagulationsprozesse innerhalb des Lebens der Zelle kennt man in der Biologie von den Veränderungen des Nahrungseiweißes, welche vom Sekrete verdauender Zellen erzeugt werden. Sonst sind in lebenden Zellen, wenn man von Gelmembranbildungen

---

1) Am weitesten gehen in dieser Hinsicht die Auffassungen von P. v. WEIMARN, z. B. Ztsch. Koll.chem., *2*, 76 (1907); *8*, 24 (1911). Ztsch. physikal. Chem., *76*, 212 (1911). Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911). WO. OSTWALD, Koll.chem. Beiheft, *4*, 1 (1912). — 2) Die ersten genauen Versuche hierüber stammen von W. PFEFFER, Osmot. Untersuchungen, p. 72 (1877). Über Diosmose kolloidaler Lösungen: K. SPIRO, Hofmeisters Beitr., *5*, 292 (1904).

absieht, Koagulationsvorgänge nur necrobiotische oder necrotische Vorgänge, die mit dem Tode der Zelle verknüpft sind. In neuester Zeit hat man die Ausscheidung fester Kohlenhydrate, wie von Stärke in lebenden Zellen, mit Koagulation verglichen. Ein Seitenstück zur Koagulation bildet die Ausscheidung einer nicht mischbaren Flüssigkeit aus dem ursprünglichen Kolloid, wie aus Fettemulsionen, Vorgänge, die wir als Entmischung bezeichnen wollen.

Die kolloidalen Zustände machen sich besonders bei den hoch zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen, wie Lipoiden, Kohlenhydraten, Farbstoffen, Eiweißkörpern, außerordentlich geltend, also wie man sieht, gerade bei den wichtigsten Aufbaumaterialien der lebenden Zelle. Doch neigen sehr zahlreiche inorganische Stoffe gleichfalls mehr oder weniger zur Annahme des kolloiden Zustandes, wie man von der Kieselsäure, Zinnsäure, verschiedenen Metallsulfiden, Arsensulfid, Metallhydroxyden schon lange weiß.

In neuerer Zeit haben die aus reinen Metallen hergestellten Sole reges Interesse auf sich gelenkt, besonders seit BREDIG (1) die schöne Methode der Zerstäubung von Platin, Gold und anderen Metallen in Drahtform im elektrischen Lichtbogen aufgefunden hat, und die Bedeutung solcher Metallsole für die Theorie des kolloidalen Zustandes erkannt worden war. Metallsole lassen sich auf außerordentlich verschiedene Art und Weise erhalten, sehr allgemein durch Reduktionsvorgänge (2) unter bestimmten Bedingungen. Nach SVEDBERG (3) sollen sogar manche Metalle, wie Blei, durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, durch Zerstäubung, in Solform zu bringen sein. Erwähnt sei, daß NEUBERG (4) und seine Mitarbeiter die Sulfate der Erdalkalimetalle, sowie einige unlösliche Magnesiumverbindungen als gelatinöse Kolloide erhalten haben. PAAL (5) gelang es eine Reihe von Chloriden, Bromiden, Jodiden der Alkalimetalle als Organosole darzustellen, von denen NaCl in Petroläther eine orangefarbene Flüssigkeit darstellt.

Das Studium der flüssigen kolloidalen Zustände oder der Sole hat sich bisher als das Gebiet der erfolgreichsten Erforschung der Kolloide erwiesen. Für die Physiologie sind die Hydrosole von ganz besonderer Bedeutung, da im lebenden Protoplasma vor allem Kolloide solcher Art eine große Rolle spielen. Der Vorgang der Auflösung eines festen Kolloids in Wasser macht zwar äußerlich den Eindruck eines Lösungsprozesses, doch sind die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Auflösung von den bekannten Eigenschaften von Salzlösungen

1) G. BREDIG, Ztsch. Elektrochem., *4*, 514 (1898); Anorganische Fermente, p. 21 (1901); Ztsch. physik. Chem., *32*, 126 (1900). Die gefärbten Gläser, wie Rubinglas, sind ebenfalls kolloidale Metallösungen. — 2) Eine Zusammenfassung der bisher bekannten Methoden zur Herstellung von inorganischen Solen findet sich in dem umfassenden Werke von THE SVEDBERG, Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen anorgan. Stoffe (Dresden 1909). L. VANINO u. F. HARTL, Ber. chem. Ges., *37*, 3620 (1904) haben Aspergilluskulturen zur Herstellung von Metallsolen benützt. Spuren von vielen Schwermetallen sind bekanntlich in reinem Wasser kolloidlöslich. Vgl. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA, Atti Acc. Linc. Roma (5), *19*, II, 505 (1910). Ztsch. Koll.Chem., *10*, 113 (1912). — 3) THE SVEDBERG, Ber. chem. Ges., *42*, 4375 (1909). Vgl. jedoch F. SCHULZE, Ber. physik. Ges. (1912), p. 246. — 4) C. NEUBERG u. E. NEIMANN, Biochem. Ztsch., *1*, 166 (1906). NEUBERG u. B. REWALD, Ebenda, *9*, 537 (1908). — 5) C. PAAL, Ber. chem. Ges., *39*, 1436 (1906). PAAL u. G. KÜHN, Ebenda, p. 2859, 2863; *41*, 51, 58 (1908). PAAL u. K. ZAHN, Ebenda, *42*, 277, 291 (1909). Über Kochsalzgallerten ferner P. v. WEIMARN, Ztsch. Koll.Chem., *7*, 92 (1910).

außerordentlich verschieden. Wie zuerst PFEFFER (1) gezeigt hat, ist der osmotische Druck solcher „kolloidaler Lösungen" im Vergleiche zu den Lösungen kristalloider Stoffe relativ sehr klein. In den Versuchen von LINDER und PICTON (2) an Arsensulfid und $Fe(OH)_3$-Solen, wo dafür gesorgt wurde, daß auch die letzten Spuren beigemengter Elektrolyte durch Dialyse entfernt wurden, wurden nur sehr geringe und schwankende Druckwerte (1,2 cm Hg für 2,5 % As_2S_3) erhalten. LILLIE (3) bekam bei einer Ovalbuminlösung von 12,5 g pro Liter bei Zimmertemperatur durchschnittlich 2,0 cm Hg-Druck. Auch die Arbeiten von MOORE und ROAF (4) lassen daran nicht zweifeln, daß kolloidale Lösungen tatsächlich kleine osmotische Druckwerte haben, wenn auch in vielen früheren Versuchen Beimengungen von löslichen Salzen irrige Angaben veranlaßt haben mögen. Größere Salzbeimengungen drücken übrigens aus später zu erörternden Gründen die osmotischen Werte kolloider Lösungen herab (LILLIE). Analoge Ergebnisse hatten auch die Versuche, die Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung kolloider Lösungen zu messen (5).

Da Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung um so geringer sind, je größer das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist, so wurde aus dem Verhalten kolloider Lösungen auf ein sehr hohes Molekulargewicht und sehr große Moleküle für Kolloide geschlossen [PATERNÒ, SABANEJEFF (6)]. Nach letzterem Autor beträgt das Molekulargewicht der kolloidalen wässerigen Tanninlösung 1322; für Eieralbumin ist es kaum weniger als 15 000; für die Stärke wurde über 30 000 (7), und für das Kieselsäurehydrogel von SABANEJEFF sogar mehr als 49 000 als Molekulargewicht angegeben. Diese Zahlen sind natürlich nur als annähernde Werte zu betrachten (8). Sehr zu beachten ist, daß bei den meisten Solen die Teilchengröße mit wachsender Verdünnung abnimmt, so daß die ermittelten „Molekulargrößen" nur für bestimmte Verdünnungsgrenzen gelten. Übrigens konnten BRUNI und PAPPADÀ (9) durch möglichst vollkommenes Ausdialysieren von Solen aus SiO_2, Eiweiß und Gelatine die Gefrierpunktsdepression unter die Grenzen der Meßbarkeit vermindern.

Die Diffusion der kolloidalen Flüssigkeiten ist hingegen leicht mit Hilfe der gewöhnlich angewendeten Methoden messend zu verfolgen, wie schon in den grundlegenden Arbeiten von GRAHAM (1862) und STEFAN (1874)

---

1) W. PFEFFER, Osmotische Untersuchungen (1877). Osmotische Versuche an Jodstärkelösungen stellten an H. RODEWALD u. A. KATTEIN, Ztsch. physik. Chem., *33*, 579 (1900). J. DUCLAUX u. E. WOLLMANN, Compt. rend., *152*, 1580 (1911). — 2) E. LINDER u. H. PICTON, Journ. Chem. Soc., *87*, 1906 (1905). — 3) R. S. LILLIE, Amer. Journ. Physiol., *20*, 127 (1907). — 4) B. MOORE u. H. E. ROAF, Biochem. Journ., *2*, 34 (1906). Osmotische Versuche mit kolloiden Farbstoffen: W. M. BAYLISS, Proceed. Roy. Soc., B.*81*, 269 (1909). W. BILTZ u. A. v. VEGESACK, Ztsch. physik. Chem., *68*, 357 (1909); *73*, 481 (1910). Über Osmose von Kolloiden sodann J. DUCLAUX, Compt. rend., *140*, 1544 (1905); Journ. de Chim. phys., *5*, 29 (1907); Koll. Ztsch., *3*, 126 (1908). — 5) Z. B. G. MALFITANO u. S. MICHEL, Compt. rend., *143*, 1141 (1906). — 6) E. PATERNÒ, Chem. Zentr. (1890), *I*, 75. A. SABANEJEFF, Chem. Zentr. (1891), *I*, 10. — 7) BROWN-MILLAR, Journ. Chem. Soc. *75*, 331 (1898). H. RODEWALD u. A. KATTEIN, Ztsch. physik. Chem., *33*, 579 (1900). Weitere Literatur über Siedepunktserhöhung u. Gefrierpunktsdepression kolloider Lösungen bei WO. OSTWALD, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl., p. 174 (1909). Sodann J. DUCLAUX, Compt. rend., *148*, 714 (1909). — 8) Über die verschiedenen Bedenken hinsichtlich der Molekulargewichtsbestimmung bei Kolloiden vgl. WO. OSTWALD, Kolloidchemie, 1. Aufl., p. 177 (1909). — 9) G. BRUNI u. N. PAPPADÀ, Atti Accad. Lincei Roma (5), IX, *I*, 354 (1900). G. MALFITANO, Compt. rend., *142*, 1418 (1906).

dargetan worden ist. In neuerer Zeit hat besonders HERZOG (1) für eine Reihe von Eiweißstoffen und Enzymen die Diffusionskonstanten bestimmt. Mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten läßt sich gleichfalls das Molekulargewicht annähernd ermitteln. HERZOG berechnete so für Ovalbumin 17 000, für Ovomukoid 30 000, Pepsin 13 000, Invertin 54 000 und Emulsin 45 000 als „Molekulargewicht". In den Untersuchungen von SVEDBERG (2) ergab sich für viele organische Stoffe eine befriedigende Übereinstimmung mit der theoretischen Folgerung aus der Formel von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI, daß unter sonst gleichen Verhältnissen Diffusionskoeffizient und Moleculardiameter umgekehrt proportional sind.

Kolloidale Lösungen filtrieren schwierig. Schon TRAUBE (3) suchte die Zurückhaltung von Kolloidlösungen durch tierische Membranen für die Annahme großer Moleküle bei den Kolloiden zu verwerten („Porentheorie" der semipermeablen Membranen). Dabei blieben jedoch die Lösungs- und Adsorptionsverhältnisse unbeachtet. Später hat es BARUS (4) unternehmen wollen, die Dimensionen der Teilchen kolloider Lösungen durch Hindurchpressen durch Membranen von bekannter Porenweite zu bestimmen. In neuerer Zeit bedeuten die Arbeiten von BECHHOLD (5) über „Ultrafiltration" einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiete. Wenn man Papierfilterscheiben mit Gelatinelösungen von verschiedener Konzentration tränkt, so erhält man Filter von sehr verschiedener Durchlässigkeit für gelöste Kolloide. Die Abstufungen stimmen recht wohl überein mit den anderweitig ermittelten Teilchengrößen der gelösten Kolloide, so daß man die BECHHOLDschen Ultrafilter wohl als eine Art Sieb für Kolloidteilchen differenter Größe ansehen darf, sobald die Teilchen eine innerhalb enger Grenzen unveränderliche Form haben, was nicht immer zutreffen muß (6).

Besonders folgenreich für die Entwicklung der Kolloidchemie war das Studium der optischen Eigenschaften kolloider Lösungen. Kolloidlösungen zeigen das sogenannte „Tyndall-Phänomen", d. h. sie zerstreuen einfallendes Licht und das zerstreute Licht ist polarisiert. Daraus darf man schließen, daß das Licht an kleinen in der Flüssigkeit suspendierten Teilchen reflektiert wird. Die kolloidalen Lösungen sind demnach keine homogenen Systeme. Die wichtigen Untersuchungen von LOBRY DE BRUYN und WOLFF (7) haben aber erwiesen, daß auch echte Lösungen von Substanzen mit hinreichend hohem Molekulargewicht, wie Saccharose und Raffinose, selbst nach sorgfältigster Reinigung, den Zerstreuungskegel einfallender Lichtstrahlen zeigen. Daraus ersehen wir,

---

1) R. O. HERZOG, Ztsch. Koll.Chem., *2*, 1 (1907); *3*, 83, (1908); Zentr. Physiol. (1907), p. 477; HERZOG u. H. KASARNOWSKI, Biochem. Ztsch., *11*, 172 (1908). HERZOG, Ztsch. Elektrochem., *17*, 679 (1911). — 2) THE SVEDBERG u. A. ANDREEN-SVEDBERG, Ztsch. physik. Chem., *76*, 145 (1911). Arkiv f. Kemi, *4*, 1 (1912). — 3) M. TRAUBE, Arch. Anat. u. Physiol. (1867), p. 87. — 4) C. BARUS, Amer. Journ. Scienc., *48*, 451 (1895). Hindurchpressen durch Chamberlandkerzen: C. J. MARTIN, Journ. of Physiol., *20*, 364 (1896). — 5) H. BECHHOLD, Koll. Ztsch., *2*, 3 (1907). Ztsch. physik. Chem., *60*, 257 (1907); *64*, 328 (1908). Biochem. Ztsch., *6*, 379 (1907); A. v. LEBEDEW, Zentr. Physiol. (1910), p. 511. R. BURIAN, Ebenda (1909), p. 767. J. DUCLAUX, Koll. Ztsch., *3*, 126 (1908). BORREL u. MANEA, C. r. Soc. Biol., *2*, 317 (1904). H. BECHHOLD, Abderhaldens Hdb. biochem. Arbeitsmethoden, *V*, 1086 (1912). A. SCHOEP, Ztsch. f. Chem., *8*, 80 (1911). GAUCHER, Bull. Sci. Pharm., *19*, 129 (1912). MALFITANO u MICHEL, Chem.-Ztg., *35*, 657 (1912). Theorie: W. BILTZ u. VEGESACK, Ztsch. physik. Chem., *73*, 481 (1910). — 6) Nach HEYMANS, Arch. Internat. Pharm., *22*, 49 (1912), sollen selbst manche Bakterien durch Änderung ihres Durchmessers beim Hindurchpressen durch Ultrafilter hindurchzutreiben sein! — 7) C. A. LOBRY DE BRUYN u. L. K. WOLFF, Rec. trav. chim. Pays Bas, *23*, 155 (1904). A. COEHN, Ztsch. Elektrochem., *15*, 562 (1909).

daß das Tyndall-Phänomen nicht nur für kolloide Lösungen charakteristisch ist. Andererseits ist es wohl bekannt, daß das Tyndall-Phänomen in Flüssigkeiten auch bei Aufschwemmungen solcher fester Teilchen auftritt, welche mikroskopisch deutlich sichtbar sind.

Das Tyndall-Phänomen kolloidaler Flüssigkeiten hat seit der Konstruktion des „Ultramikroskopes" durch SIEDENTOPF und ZSIGMONDY (1) (1903) eine ganz hervorragende Bedeutung in der Kolloidchemie und Kolloidphysiologie erlangt. Die erste und wohl vollkommenste Konstruktion des Ultramikroskopes bestand darin, daß ein möglichst intensiver Lichtstrahl durch einen horizontalen sehr feinen Spalt seitlich in das durchsichtige Beobachtungsmedium einfällt, wodurch im dunkeln Felde eine möglichst dünne Schicht des kolloiden Mediums beleuchtet wird. Das von den Teilchen nach allen Seiten zerstreute Licht macht sie gleichsam selbstleuchtend, so daß z. B. die Metallteilchen in Goldsolen einzeln wie kleine Sterne auf dem dunklen Grunde mikroskopisch wahrnehmbar werden. Die später von SIEDENTOPF (2) wesentlich verbesserte Dunkelfeldbeleuchtung gestattet mit Hilfe eines starken Kondensors und eines im Zentrum der Frontlinse undurchsichtigen Mikroskopobjektivs die gewöhnliche Mikroskopanordnung bei ultramikroskopischen Beobachtungen anzuwenden und benötigt keine Beschränkung auf optische Durchschnittsebenen; man konnte so zuerst die ultramikroskopische Untersuchung von lebenden Zellen und Geweben vornehmen. Da jedoch die Lichtstärke des Dunkelfeldapparates wesentlich kleiner ist als bei der ersten SIEDENTOPF-ZSIGMONDYschen Anordnung, so kommt man da bei der Auflösung der kolloiden Medien nicht viel weiter als mit dem gewöhnlichen Mikroskop. GAIDUKOV (3) hat eine Reihe wertvoller Beobachtungen über die ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen und Differenzierungen in Protoplasma und Zellmembranen gemacht, welche noch nicht abgeschlossen sind. Bei allen solchen Studien ist es ganz wesentlich zu beachten, daß man nur die Existenz distinkter Teilchen durch die Lichtdispersion feststellt, nichts aber über die Form und Größe derselben erfährt. Die Angaben über ultramikroskopische Mikroben sind mit großer Reserve aufzunehmen (4). In neuester Zeit ist durch die Einführung sehr lichtstarker Kondensoren (Paraboloid- und besonders des „Kardioid"kondensors von SIEDENTOPF (5) ein weiterer großer methodischer Fortschritt erfolgt.

Mit Hilfe des Ultramikroskopes war es möglich, die sonst mikroskopisch unsichtbaren Teilchen in Rubinglas, Metallsolen, Farbstoffkolloiden, teil-

1) H. SIEDENTOPF u. R. ZSIGMONDY, Ann. d. Physik, (4), *10*, 1 (1903). Ber. physik. Ges. (1903), Heft 11. R. ZSIGMONDY, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905). — 2) H. SIEDENTOPF, Ztsch. wiss. Mikrosk., *24*, 13 (1907); *25*, 273 (1908); *29*, 1 (1912). — 3) N. GAIDUKOV, Ber. Botan. Ges., *24*, 107, 155, 581 (1906). Ztsch. angewandt. Chem., *21*, 393 (1908). Dunkelfeldbeleuchtung u. Ultramikroskopie in der Biolog. u. d. Medizin (Jena 1910). Koll. Ztsch., *6*, 260 (1910). S. R. PRICE, Proc. Cambridge Phil. Soc., *16*, 481 (1912). — 4) N. GAIDUKOV, Zentr. Bakt. (2), *16*, 667 (1906). Verhandl. Ges. dtsch. Naturf. u. Ärzte, Dresden 1907, *II*, (1), 266 (1908). H. MOLISCH, Ebenda, 223; Botan. Ztg., *66*, 131 (1908). E. RAEHLMANN, Berlin. klin. Wochsch. (1904), p. 186. — 5) H. SIEDENTOPF, Ber. physik. Ges. (1909), p. 574; (1910), p. 6; Ztsch. wiss. Mikrosk., *26*, 391 (1909); Physik. Ztsch., *10*, 778 (1909); Koll. Ztsch., *6*, I (1910). Übungen zur Dunkelfeldbeleuchtung (Leipzig 1912). Sonstige erwähnenswerte Arbeiten über Ultramikroskopie: J. AMANN, Chem. Zentr. (1909), *II*, 1031, 1076. Koll. Ztsch., *6*, 235; *7*, 67 (1910). E. RAEHLMANN, Pflüg. Arch., *112*, 128 (1906). L. MICHAELIS, Ztsch. angewandt. Chem., *19*, 948 (1906). W. BILTZ u. W. GEIBEL, Chem. Zentr. (1906), *II*, 851. J. REISSIG, Ann. d. Physik, (4), *27*, 186 (1908). J. COMANDON, Compt. rend., *149*, 938 (1909). L. PUCCIANTI u. E. VIGEZZI, Archiv. di Fisiol., *2*, 3 (1905).

weise selbst in Eiweiß- und Gelatinelösungen, Stärkelösungen und wohl auch in den Kolloiden des lebenden Protoplasmas zu unterscheiden. Aus theoretisch-physikalischen Überlegungen ergibt sich, daß die kleinsten ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen die lineare Dimension von 6 $\mu\mu$ übersteigen müssen. Wenn man ultramikroskopisch auch keine direkten Größenmessungen anstellen kann, so ist es doch mit Hilfe einer Zählkammer von bekannten Dimensionen und der Auszählung der Teilchen in einem bekannten Flüssigkeitsvolum möglich, die Größe der Teilchen im Mittel indirekt zu bestimmen, falls man den Gehalt der Lösung an der kolloidal gelösten Substanz analytisch ermittelt hat. Die Form der Teilchen läßt sich gleichfalls direkt nicht beobachten, doch ist es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich, daß es sich um Kügelchen handelt (1). Ist das Medium des Kolloids sowohl wie die Kolloidteilchen selbst zu den Elektrizitäts-Nichtleitern zu zählen, so wie es bei organischen Kolloiden der Fall ist (Eiweiß, Gerbstoff, Stärke), so erscheint die kolloide Lösung im auffallenden Lichte blau. in durchfallender Beleuchtung rötlich bis dunkelbraun je nach der Konzentration (2). Die Kolloidteilchen von Metallsolen, die zu den Elektrizitätsleitern zählen, sind hingegen, je nach ihrer Größe, verschieden gefärbt; bekanntlich haben auch diese Sole für das bloße Auge lebhafte gelbe, rote, braune Farbe. Je feiner die Verteilung z. B. bei Goldhydrosolen ist, desto ähnlicher wird die Farbe jener der betreffenden Metallsalzlösungen (3).

In der Regel zeigen die ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen die von groben mikroskopisch auflösbaren Suspensionen her seit langem bekannte Brownsche Molekularbewegung (4). Während man mit dem gewöhnlichen mikroskopischen Apparat Brownsche Bewegung kaum je im lebenden Protoplasma unterscheiden kann, mit Ausnahme von kleinen im Zellsaft suspendierten Tröpfchen, Milchsaftkügelchen, Nahrungsdotterkügelchen, Kriställchen in Vakuolen, zeigt das Protoplasma im ultramikroskopischen Bilde, mindestens in manchen Fällen, Teilchen in Brownscher Bewegung.

Da es durch die erwähnten Hilfsmittel möglich war, die mittlere Teilchengröße kolloidaler Flüssigkeiten annähernd zu ermitteln, so konnten gewisse Grade der Verteilung des suspendierten Stoffes in seinem „Dispersionsmedium“ unterschieden werden. Hierbei war es wichtig, daß scharfe Grenzen zwischen mikroskopisch auflösbaren groben Suspensionen und nur ultramikroskopisch auflösbaren Kolloiden ebensowenig existieren wie zwischen letzteren und jenen Solen, welche keine ultramikroskopisch unterscheidbaren Partikel enthalten, aber deutliches Tyndall-Phänomen zeigen; und schließlich wie zwischen diesen und den echten Lösungen ohne Tyndall-Phänomen. Daß es sich um stetige Übergänge handelt, war

---

1) Über wahrscheinliche Abweichungen von der Kugelform: The Svedberg u. K. Inouye, Koll. Ztsch., *9*, 49 (1911). R. Gans, Ann. Physik, (4), *37*, 881 (1912). — 2) Vgl. hierzu V. Rothmund in Bredigs Handb. d. angewandt. Chemie, *VII*, Löslichkeit, p. 76 (1907). — 3) Spektrophotometrie von Kolloidlösungen: The Svedberg u. Pihlblad, Ztsch. physik. Chem., *74*, 513 (1910). — 4) Entdeckt von Robert Brown 1827 an den aus geborstenen Pollenkörnern entleerten Tröpfchen (Vermischte Schriften, herausgeg. von Nees von Esenbeck, *IV*, 141, 499 [1830]). Zur Theorie der Erscheinung wichtige neue Arbeiten: A. Einstein, Drudes Ann., *17*, 549 (1905); *19*, 371 (1906). Ztsch. Elektrochem., *13*, 41 (1907). Smoluchowski, Drudes Ann., *21*, 756 (1906). J. Perrin, Compt. rend., *152*, 1380, 1569 (1911). Naturwiss. Rdsch. (1911), p. 582. The Svedberg, Arkiv f. Kemi, *4*, XIX (1912); Ztsch. Koll.Chem., *9*, 259 (1911); Ztsch. physik. Chem., *74*, 738 (1910). M. Seddig, Ztsch. anorgan. Chem., *73*, 360 (1912).

schon auf Grund der älteren Erfahrungen von LINDER und PICTON (1) an Arsensulfid sehr wahrscheinlich gewesen.

Man ist übereingekommen, alle Teilchen, welche unmittelbare mikroskopische Beobachtung gestatten und daher größer als 250 $\mu\mu$ sein müssen, als Mikronen zu bezeichnen. Sind nur Mikronen vorhanden, so handelt es sich um kein kolloides System mehr, sondern um eine grobe Suspension. Jene Teilchen, welche nur ultramikroskopisch nachweisbar sind, liegen zwischen den Dimensionswerten 250 $\mu\mu$ und 6 $\mu\mu$. Man nennt sie Submikronen oder Ultramikronen. Alle Teilchen, die kleiner sind als 6 $\mu\mu$ und nur durch den Lichtkegel des Tyndallphänomens, nicht aber durch das Ultramikroskop nachgewiesen werden, faßt man als Amikronen zusammen. Zwischen Amikronen und den Molekülen hochzusammengesetzter organischer Stoffe bestehen nahe Beziehungen. Die Eiweißmoleküle können nicht wesentlich unter der Dimension 6 $\mu\mu$ liegen.

Es hat sich gezeigt, daß die physikalischen Eigenschaften solcher kolloider Flüssigkeiten, welche ausschließlich oder weitaus in größter Menge Submikronen enthalten, wesentlich abweichen von jenen flüssigen Kolloiden, wo nur Amikronen anzunehmen sind. Die ersteren unterscheiden sich hinsichtlich Dichte, Oberflächenspannung, Diffusion, Gefrierpunktserniedrigung kaum oder gar nicht von dem reinen Medium. Die letzteren hingegen zeigen hinsichtlich Dichte, Oberflächenspannung, Zähigkeit, meist deutliche Differenzen vom Dispersionsmittel. Es empfiehlt sich deswegen die Kolloidflüssigkeiten dementsprechend in zwei Gruppen einzuteilen, die als „suspensionsartige“ oder submikronische und als „lösungsartige oder amikronische Sole“ hier auseinander gehalten werden mögen. Die Einteilung entspricht der Gruppierung in „Suspensoide“ und „Emulsoide“ nach NOYES (2). Obwohl das Protoplasma der lebenden Zelle insgesamt als Suspensionskolloid bezeichnet werden kann, weil es sehr zahlreiche Ultramikronen und Mikronen führt, so ist doch für die physikalisch-chemische Charakterisierung des lebenden Plasmas seine Kennzeichnung als Emulsionskolloidkomplex viel bedeutsamer, da alle Eiweißsole, komplexen Kohlenhydratlösungen und Lipoide zu den Emulsionskolloiden gehören.

Kolloidlösungen sind demnach stets heterogene Systeme. Je feiner die Verteilung des kolloidgelösten Stoffes in der als Dispersionsmittel dienenden Flüssigkeit ist, desto größer sind die Berührungsflächen zwischen ihnen, was für die Theorie der Kolloide von großer Bedeutung ist. Mit WO. OSTWALD (3) nennt man den kolloid gelösten fein verteilten Stoff „disperse Substanz“, das umgebende zusammenhängende Medium aber das Dispersionsmittel. WEIMARN (4) gebraucht für „Kolloide“ die Benennung „Dispersoide“. Es ist allgemein gebräuchlich von „disperser Phase“ und „Mehrphasigkeit“ der Kolloide zu sprechen. Ich vermeide dies, weil die Natur der Kolloide nicht so unabhängig von den relativen Substanzmengen ist, wie es der Phasenbegriff streng verlangt.

---

1) LINDER u. PICTON, Journ. Chem. Soc. Lond., *67*, 63 (1895). — 2) A. NOYES, Amer. Chem. Journ., *27*, 85 (1905). Zu der ziemlich im Argen liegenden Systematik der Kolloide vgl. u. a. WO. OSTWALD, Ztsch. Koll.Chem., *1*, 291 (1907); *11*, 230 (1912). Koll.chem. Beihefte, *4*, 1 (1912). R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie (1912). WEIMARN, Koll.chem. Beihefte, *4*, 65 (1912). F. BOTTAZZI. Ebenda, *3*, 161 (1912) u. a. — 3) WO. OSTWALD, Koll. Ztsch., *1*, 291, 331 (1907); *3*, 28 (1908). — 4) P. V. WEIMARN, Koll. Ztsch., *3*, 26 (1908); *5*, 44 (1909); *7*, 155 (1910).

Die disperse Substanz in Kolloidlösungen kann jedem der drei Aggregatzustände angehören. Handelt es sich um äußerst kleine Gasbläschen, so haben wir kolloide Schäume vor uns; sind submikronische oder amikronische Flüssigkeitströpfchen im Dispersionsmittel suspendiert, so handelt es sich um „Emulsionen" (nicht identisch mit „emulsoiden" Systemen!); sind die Kolloidpartikel fest, so mag man von kolloiden Suspensionen sprechen. Die sogenannten „Schaumstrukturen" des Protoplasmas bestehen wohl durchgängig aus nicht mischbaren Flüssigkeiten im Leben resp. aus flüssigen und gallertig festen Gebilden im toten Zustande, und gehören niemals in den Kreis der wirklichen Kolloidstrukturen. Es mag eingeschaltet werden, daß eine ähnliche Gruppierung nach dem Aggregatzustande der dispersen Stoffe auch bei den Gelen getroffen werden kann, wo das Dispersionsmittel fest ist. Hier haben wir feste Schäume, Gel-Emulsionen und endlich Suspensionen von Gelpartikeln in anderen Gelen. Das merkwürdige, aus kolloider Kieselsäure bestehende Exkretionsprodukt hohler Bambusen-Internodien, Tabaschir genannt, gehört mit einer Reihe von Mineralien zu den festen Schäumen, weil das Dispersionsmittel hier fest ist und Gasbläschen als disperse Partikel einschließt. Nebel sind kolloide Strukturen, wo der disperse Stoff flüssig, das Dispersionsmittel aber gasförmig ist.

Für die Physiologie sind sowohl die Eigenschaften nicht kolloidaler grober Suspensionen, sowie jene von suspensionsartigen und lösungsartigen Solen als auch von Gelen von Wichtigkeit.

Aus groben Suspensionen, deren Partikel mikroskopisch sichtbar sind, und sich in lebhafter Brownscher Bewegung befinden, kann man durch die gebräuchlichen feinen Filter die suspendierten Teichen ohne weiteres absondern. In groben Emulsionen fällt die abweichende Lichtbrechung an den Tröpfchen auf (Milchsaft). Leitet man einen galvanischen Strom durch eine grobe Suspension, so beladen sich die Teilchen in einer für ihre chemische Natur bestimmten Weise mit positiver oder negativer Elektrizität und sammeln sich an der ungleichnamigen Elektrode an. Partikel von Stärke, Cellulose, Baumwolle, auch Lycopodium nehmen negative Ladung an. Dieser Prozeß wird als Kataphoresis bezeichnet. Die physikalischen Konstanten grober Suspensionen und Emulsionen sind nur ganz unbedeutend oder gar nicht von den Werten für das reine Dispersionsmittel verschieden.

Die suspensionsartigen (submikronischen) Kolloide, deren Partikel ultramikroskopisch wahrgenommen werden können, sind besonders durch das Studium der Metallsole gut bekannt geworden. Ein in der Kolloidchemie vielgebrauchtes Paradigma ist Mastixkolloidlösung, wie man sie durch Zusatz einer geringen Quantität alkoholischer Mastixharzlösung zu viel Wasser erhält. Diese kolloidalen Lösungen sind unverändert durch feine Papierfilter filtrierbar. Die physikalischen Eigenschaften entsprechen im wesentlichen noch jenen der groben Suspensionen. Hier wie dort entfällt ja auf eine große Menge des Dispersionsmittels nur sehr wenig disperse Substanz. Die konzentriertesten Metallsole enthalten nicht mehr als 1 Gramm auf 1 Liter. Schwefelhydrosole konnte jedoch Odén (1) bis zu 50—60 % Schwefelgehalt herstellen. Deshalb sind die Dichtenunterschiede gegenüber dem Dispersionsmittel meist nur sehr klein. Die Oberflächenspannung ist praktisch dieselbe wie jene des reinen Dispersionsmittels, ebenso die Zähigkeit. Die Partikel der dis-

1) Sv. Odén, Ztsch. physik. Chem., *80*. 709 (1912).

pergierten Substanz zeigen BROWNsche Bewegung. Die Erfahrungen über die Diffusionserscheinungen an suspensionsartigen Solen sind noch sehr fragmentarisch, doch scheint es, daß Diffusion in einem gewissen Grade hier allgemein vorkommt (1). Der osmotische Druck ist, wenn vorhanden, nur sehr gering.

So ist auch die Gefrierpunktserniedrigung außerhalb der Grenzen der Meßbarkeit klein. Die Farbe von Metallsolen hängt deutlich vom Dispersitätsgrad ab, ebenso bei Farbstoffkolloiden, indem mit Abnahme des Dispersitätsgrades die Absorption nach den größeren Wellenlängen hin verschoben wird (2). PAPPADÀ (3) hat darauf aufmerksam gemacht, daß viele andere Metallhydroxyde sich in Eisenchlorid mit brauner Farbe lösen, so daß das Dispersionsmittel hier auf die Solbildung deutlichen Einfluß zeigt. Die elektrischen Phänomene sind bei den suspensionsartigen Kolloiden außerordentlich auffällig und interessant. Die elektrische Leitfähigkeit ist immer meßbar größer als jene des reinen Dispersionsmittels (4). Kataphorese ist ausgeprägt vorhanden (5). Besonders wichtig ist jedoch die fällende Wirkung von kleinen Mengen von Neutralsalzen und anderen Elektrolyten auf die Suspensionskolloide. Versetzt man Mastixlösung tropfenweise mit der verdünnten Lösung eines Neutralsalzes (NaCl, $(NH_4)_2SO_4$), so kommt man zu einem Momente, wo sich größere weiße Flocken von der klaren Flüssigkeit scharf abheben und das gesamte Mastixharz sich abscheidet. Ultramikroskopisch läßt sich beobachten, wie sich die Submikronen zu größeren Partikeln zusammenballen, die dann mit gewöhnlicher Mikroskopvorrichtung sichtbar sind. Diese Ausflockung kann hier durch Entfernung des Salzes durch Dialyse nicht ohne weiteres rückgängig gemacht werden, wohl aber in anderen Fällen, wie bei Eisenhydroxyd nach PICTON und LINDER. FREUNDLICH (6) hat gezeigt, wie sehr die Schnelligkeit des Elektrolytzusatzes die Erscheinung beeinflußt. Ein Salzquantum, welches ein bestimmtes Volum des Kolloides in wenigen Stunden ganz ausflockt, im Zeitraum von einigen Tagen tropfenweise hinzugefügt, fällt nur einen Teil der dispergierten Substanz aus. Deshalb gibt es einen Schwellenwert des Elektrolytzusatzes, unter welchem praktisch gar keine Ausflockung erfolgt.

Seit den Arbeiten von HARDY (7) besteht kein Zweifel, daß bei der Ausflockung elektrische Vorgänge im Spiele sind. BREDIG hat näher ausgeführt, wie man die elektrocapillaren Erscheinungen zum Verständnis der Ausflockung heranziehen kann. Die Oberflächenspannung von Quecksilber gegen eine angrenzende Elektrolytlösung ist in dem Momente am größten,

1) Vgl. S. PERRIN, Compt. rend., *149*, 549 (1909). THE SVEDBERG, Ztsch. physik. Chem., *67*, 105 (1909). Frühere Literatur bei FREUNDLICH, Kapillarchemie, p. 332. In allen diesen Arbeiten ist auf die große Bedeutung der BROWNschen Bewegung als kinetische Erscheinung des flüssigen Aggregatzustandes hingewiesen worden. — 2) W. HARRISON, Ztsch. Koll.chem., *10*, 45 (1912). — 3) N. PAPPADÀ, Ebenda, p. 181 (1912). — 4) Vgl. J. DUCLAUX, Compt. rend., *140*, 1468 (1905). G. MALFITANO, Ebenda, *143*, p. 172 (1906). — 5) Hierzu A. COEHN, Wiedemanns Ann., *67*, 217 (1898). Ztsch. Elektrochem., *4*, 63 (1897). ZSIGMONDY, Ebenda, p. 546. G. BREDIG, Ztsch. angewandt. Chem. (1898), p. 454. Ztsch. Elektrochem., *9*, 738 (1903). H. FREUNDLICH, Ztsch. physik. Chem., *44*, 129 (1903). HARDY, Journ. of Physiol., *29*, 26 (1903), M. v. SMOLUCHOWSKI, Physik. Ztsch., *6*, 529 (1905). A. SCHMAUSS, Ann. d. Physik, (4), *18*, 628 (1905). A. MAYER u. E. SALLES, Compt. rend., *146*, 826 (1908). M. MORGENSTERN, Elektrochem. Ztsch., *15*, 189 (1908). — 6) H. FREUNDLICH, Ztsch. physik. Chem., *44*, 129 (1903). — 7) W. B. HARDY, Ztsch. physik. Chem., *33*, 385 (1900). Proceed. Roy. Soc. Lond., *66*, 110 (1900).

in welchem die Potentialdifferenz beider Phasen Null ist. Dann ist aber auch die Berührungsfläche am kleinsten, und wir werden verstehen, daß im „Isoelektrischen Punkte“ die Trennung der beiden am leichtesten vor sich gehen muß, d. h. es erfolgt bei Kolloiden auf Elektrolytzusatz Ausflockung. Gegen ein bestimmtes Dispersionsmittel ist der Sinn der Ladung der Teilchen bei suspensionsartigen Solen völlig konstant. Dabei kann aber ein Kolloid, welches sich gegen Wasser negativ elektrisch verhält, gegen ein anderes Dispersionsmittel, z. B. Terpentinöl, sich positiv elektrisch erweisen. Jene suspensionsartigen Kolloide, welche bei der Kataphorese im Wasser negative Ladung annehmen, werden wie Mastix oder Arsensulfid durch Kationen ausgeflockt. Diejenigen Suspensionskolloide aber, welche wie Eisenhydroxyd sich positiv elektrisch zeigen, werden durch Anionen ausgefällt. Ferner wirken die einwertigen Ionen am wenigsten ausflockend, die zweiwertigen stärker und die dreiwertigen wie Al am meisten. Daher kommt es auf die Größe der Ladung an (1). Bezüglich der Metallionen war bereits seit 1882 durch H. SCHULZE bekannt geworden, daß die fällende Wirkung durch deren Wertigkeit bestimmt wird. Diese SCHULZEsche Fällungsregel hat sich allgemein bestätigen lassen. Die einwertigen Ionen wirken am schwächsten, die zweiwertigen stärker, und am stärksten die dreiwertigen. Die Wirkungen verhalten sich wie

$$K_1 : K_2 : K_3 = 350 : 20 : 1.$$

Diese Beziehungen und einige andere Erscheinungen, die hier von Bedeutung sind, werden wir bei den Adsorptionserscheinungen wieder antreffen. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß Adsorptionserscheinungen bei der Ausflockung von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte die Hauptrolle spielen. Bei der Ausflockung durch mehrwertige Ionen ($Al^{\cdots}$) kommt es, wie BECHHOLD (2) zuerst fand, nicht selten zu der merkwürdigen Erscheinung, daß mehrere „Flockungszonen“ bei verschiedenen Konzentrationen des Fällungsmittels auftreten. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daß innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen die Teilchen des fällbaren elektronegativen Kolloids sich mit Hüllen aus $Al^{\cdots}$ umgeben, wodurch sie sich wie positiv geladene Teilchen verhalten; gleichzeitig werden durch die hydrolytische Spaltung des Aluminiumsalzes negative Ionen geliefert, welche diese umhüllten Teilchen ausflocken. Bei noch höherer Konzentration kann sich die Lage neuerlich ändern, indem die elektrolytische Dissoziation des Aluminiumsalzes stark abnimmt. PAULI und RONA (3) haben Fälle angegeben, in welchen Nichtelektrolyte, wie Harnstoff, die Ausflockung von Kolloiden durch Elektrolyte hemmen. Hingegen kann man nie konstatieren, daß die Beständigkeit von Suspensionskolloiden durch Nichtelektrolyte allein beeinflußt wird. Radium-β-Strahlen sollen nach HENRI und LALOU (4) positive Suspensionskolloide fällen, negative aber nicht. Wie BODLÄNDER (5) und schon vor ihm BARUS an Kaolinsuspensionen

---

1) Vgl. H. SCHULZE, Journ. prakt. Chem., *25*, 431 (1882); *27*, 320 (1883). W. R. WHITNEY u. J. E. OBER, Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 842 (1901). W. BILTZ, Ber. Chem. Ges., *35*, 4431 (1902). N. PAPPADÀ, Gaz. chim. ital., *36*, II, 259 (1906). Ztsch. Koll.chem., *4*, 56 (1909). E. F. BURTON, Phil. Mag., (6), *12*, 472 (1906). R. HÖBER, Hofmeisters Beitr., *11*, 35 (1907). B. H. BUXTON u. O. TEAGUE, Ztsch. Koll.chem., *2*, 2. Suppl.-Heft, 45 (1908). L. MICHAELIS, PINCUSSOHN u. P. RONA, Biochem. Ztsch., *6*, 1 (1907). G. R. MINES, Journ. of Physiol., *42*, 309 (1911). — 2) H. BECHHOLD, Ztsch. physik. Chem., *48*, 385 (1904). — 3) WO. PAULI u. P. RONA, Hofmeisters Beitr., *2*, 26 (1902). — 4) V. HENRI, LALON, MAYER, C. r. Soc. Biol., *55*, 1666 (1903); *57*, 33 (1904). JORISSEN u. WOUDSTRA, Chem. Weekbl., *9*, 340 (1912). — 5) BARUS, Amer. Journ. Science, *37*, 122 (1889). G. BODLÄNDER, Chem. Zentr. (1893), *II*, 905.

fanden, teilen grobe Suspensionen das Ausflockungsvermögen durch Elektrolyte vollständig mit den Suspensionskolloiden. Mit zunehmendem Dispersionsgrad nimmt die Neigung zur Ausflockung durch Elektrolyte gradweise ab (1).

Zu bemerken ist endlich, daß suspensionsartige Kolloide nach dem Verluste des Dispersionsmittels durch Gefrieren, Eintrocknen nicht ohne weiteres durch Ersatz der Flüssigkeit wieder hergestellt werden können. Gegen Erhitzen hingegen pflegen sie sehr beständig zu sein.

Die lösungsartigen (amikronischen) Kolloide, welche beim Aufbau der lebenden Substanz entschieden weitaus die größte Rolle spielen, lassen, wie schon erwähnt, im Ultramikroskop nur wenige oder gar keine Teilchen erkennen. Der disperse Stoff ist hier amikronisch verteilt. In manchen Fällen lassen sich Niederschlagsbildungen zum Nachweise der tatsächlichen Existenz von Amikronen verwenden, weil die Amikronen als Kerne bei der beginnenden Fällung fungieren. So konnte ZSIGMONDY (2) auf indirektem Wege die Amikronen zählen. Nach allen Erfahrungen ist der Übergang von den lösungsartigen Kolloiden zu den wahren molekularen Lösungen ein stetiger. Die Teilchengröße hängt übrigens vom Grade der Verdünnung ab. Wie SMITS (3) gezeigt hat, haben sehr verdünnte Seifenlösungen durchaus den Charakter von echten molekularen Lösungen, während konzentrierte Lösungen als Kolloide gelten müssen. Für Tannin gilt nach eigenen Beobachtungen ähnliches. So dürfte demnach mit steigender Verdünnung der Grad der Dispersion zunehmen.

Typische lösungsartige Kolloide, zu denen die wichtigen physiologischen Plasmabestandteile gehören, zeigen stets ausgeprägtes Tyndall-Phänomen. Für die Physiologie kommt ausschließlich Wasser als Dispersionsmittel in Betracht und unsere Darstellung hat sich daher auf lösungsartige Hydrosole zu beschränken. Die Dichte solcher Hydrosole ist je nach dem Gehalte an disperser Phase in steigendem Maße von 1 verschieden. Die Oberflächenspannung ist meist erheblich verschieden vom Tensionswerte des Wassers, und zwar handelt es sich um Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers. Bestimmungen an feinsten Neutralfettemulsionen ergaben mir Verminderung um etwa ein Drittel des Wasserwertes. Amikronische Lecithin- und Cholesterinemulsionen besitzen nur die Hälfte des Oberflächenspannungswertes bei reinem Wasser (4). Tannin erniedrigt nach QUINCKE (5) gleichfalls stark, arabisches Gummi, Gelatine weniger, Eiweiß kann um 28 % erniedrigen. Die meisten lösungsartigen Kolloide besitzen ferner eine größere Zähigkeit als Wasser (6). Die Oberflächenspannungserniedrigung und die größere Zähigkeit sind wichtig für ihre Unterscheidung von den suspensionsartigen Kolloiden. Die innere Reibung von Eiweißlösungen wird sehr stark durch geringen Zusatz von Elektrolyt geändert (PAULI und

---

1) SV. ODÉN, Ztsch. Koll.chem., *10*, 119 (1912). — 2) R. ZSIGMONDY, Ztsch. Elektrochem., *12*, 631 (1906). — 3) A. SMITS, Ztsch. physik. Chem., *45*, 608 (1903). — 4) F. CZAPEK, Eine Methode z. direkt. Best. d. Oberflächenspannung d. Plasmahaut, p. 61 ff. (Jena 1911). — 5) QUINCKE, Wiedemanns Ann., *35*, 582 (1888). — 6) Vgl. GARRETT, Üb. d. Viskosität einiger Kolloidlösungen. Dissert. (Heidelberg 1903), p. 51. GOKUN, Ztsch. Koll.chem., *3*, 84 (1908). M. ALBANESE, Arch. exp. Pathol., Schmiedeberg-Band, p. 16 (1908). R. O. HERZOG, Koll. Ztsch., *8*, 210 (1911). L. DIENES, Biochem. Ztsch., *33*, 222 (1911). E. C. BINGHAM u. G. F. WHITE, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1257 (1911). H. W. WOUDSTRA, Ztsch. Koll.chem., *8*, 73 (1911). G. F. WHITE; Biochem. Ztsch., *37*, 482 (1911). H. CHICK u. MARTIN, Ztsch. Koll.chem., *11*, 102 (1912).

H. Handovsky (1)). Die Viscositätskurven lassen sich sehr gut zur Verfolgung von Fällungserscheinungen usw. bei Kolloiden anwenden. Die Diffusion lösungsartiger Hydrosole ist leicht durch Messung zu kontrollieren. Der osmotische Druck ließ sich für viele Hydrosole seit Pfeffers ersten Versuchen bestimmen. Hingegen versagt die kryoskopische Methode fast völlig. Das elektrische Verhalten amikronischer Hydrosole ist in wichtigen Punkten von den elektrischen Eigenschaften der suspensionsartigen Kolloide verschieden. Schon die Kataphorese ist weniger markant, da die Geschwindigkeit der wandernden Teilchen kleiner ist, und der Sinn der elektrischen Ladung bei den amikronischen Hydrosol-Partikeln nicht als unabänderlich zu gelten hat, sondern von der basischen oder sauren Reaktion des Dispersionsmittels wesentlich bestimmt wird. Pauli (2) hat sehr sorgfältig ausdialysierte Eiweißlösung durch Zusatz von etwas Alkali stark negativ, durch Säure stark positiv elektrisch aufzuladen vermocht, so daß die Wanderungsrichtung bei der Kataphorese in beiden Fällen entgegengesetzt war. (Umladung von Hydrosolen.) Konstant positive und negative Sole gibt es somit hier nicht mehr. Die wichtigsten Hydrosole, mit denen es die Biologie zu tun hat, die Eiweißlösungen, sind nach den umfassenden Untersuchungen von Michaelis (3) in den meisten Fällen praktisch elektrisch amphotere Sole, ebenso die Enzymlösungen. Der isolelektrische Punkt, wie er durch die Methode der elektrischen Überführung bestimmt wird, liegt sehr nahe dem Neutralitätspunkt (für Gelatine bei einer H-Ionenkonzentration von $2{,}5 \times 10^{-5}$); er stimmt gut mit dem Quellungsminimum überein. Sind zwei amphotere Sole in Mischung, so liegt ihr Flockungsoptimum zwischen den isoelektrischen Punkten beider Komponenten. Die elektrische Leitfähigkeit der lösungsartigen Sole ist eine sehr geringe und Verunreinigungen durch Elektrolyte sind hier äußerst wirksam.

Die geringe Bedeutung elektrischer Charaktere bei amikronischen Hydrosolen zeigt sich auch darin, daß sie durch kleine Elektrolytmengen nicht ausgeflockt werden. Erst hohe Salzkonzentrationen erzeugen in Stärke- oder Eiweißsolen oder Pflanzenschleimen Fällungen. Man nennt dies Aussalzen. Die Fällungen mit Neutralsalzen der Alkalimetalle sind stets reversibel, und in vielen Fällen ein bequemes Mittel, solche Kolloide abzuscheiden. Es ist ohne weiteres klar, daß man es hier mit Erscheinungen zu tun hat, welche der Löslichkeitserniedrigung bei Krystalloiden durch bestimmte Stoffe analog sind. Überhaupt lassen sich bei einer großen Reihe von Emulsionskolloiden viele Vorgänge mit Lösungs- und Fällungserscheinungen vergleichen. Man kann daher in Anlehnung an Perrin (4) und Freundlich Sole mit derartigen Eigenschaften als lyophil bezeichnen. Ostwald (5) findet es richtiger, den Begriff der „Lyophilie" durch den der „Solvatation" zu ersetzen. Zu bemerken ist, daß nicht alle amikronischen Sole lyophil sein müssen. Als Gegensatz zu „Lyophilie" hat man von lyophoben Solen gesprochen,

---

1) W. Pauli u. H. Handovsky, Koll. Ztsch., *3*, 2 (1908). — 2) Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr., *7*, 531 (1906). Methoden der Dialyse: Zunz, Abderhaldens Hdb. biochem. Arb.meth., *6*, 478 (1912). — 3) L. Michaelis, Biochem. Ztsch., *39*, 496; *41*, 373 (1912); Nernst-Festschrift, p. 308 (1912). Vgl. auch G. R. Mines, Journ. of Physiol., *43*, 14 (1911); Koll.chem. Beihefte, *3*, 191 (1912). P. Richter, Ztsch. physik. Chem., *80*, 449 (1912). — 4) J. Perrin, Journ. de Chim. phys., *3*, 50 (1905). Freundlich u. W. Neumann, Ztsch. Koll.chem., *3*, 80 (1908). — 5) Wo. Ostwald, Ztsch. Koll.chem., *11*, 230 (1912).

wenn die erwähnten lösungsartigen Eigenschaften fehlen. Mit „Suspensoiden" möchte ich den Begriff der lyophoben Kolloide keineswegs streng verknüpfen.

Hofmeister[1] fand zuerst die fundamentale Tatsache, daß die Anionen der Neutralsalze sich in ihrer eiweißfällenden Wirksamkeit unterscheiden. Bei den Natriumsalzen ergab sich, daß das Citrat und Tartrat am stärksten fällen, Nitrat und Chlorat relativ am schwächsten. Die Reihenfolge war Sulfat > Phosphat > Acetat > Chlorid > Nitrat > Bromid > Jodid > Rhodanat; in anderen Versuchen: Citrat > Tartrat > Sulfat > Acetat > Chlorid > Nitrat > Chlorat. Natriumjodid und Rhodanat waren in den herstellbaren Konzentrationen überhaupt unwirksam. Dies gilt im neutralen Eiweißsol. In schwach saurer Lösung kehrt sich, wie aus dem oben dargelegten elektrischen Verhalten der Sole vorauszusagen ist, diese Anionenreihenfolge um[2]. Die Schulzesche Regel bezüglich der Wirksamkeit verschiedenwertiger Kationen gilt hier ebenfalls. Da jedoch Pauli[3] gefunden hat, daß auch elektrisch neutrales Eiweiß durch Neutralsalze in der angegebenen Weise gefällt wird, so wären nicht nur elektrische Vorgänge für das Zustandekommen dieser Erscheinung verantwortlich zu machen. Übrigens haben auch Nichtelektrolyte (Alkohol, Chloroform) fällende Wirkung.

Von dem Prozesse des Aussalzens sind andere Vorgänge, welche gleichfalls in der Abscheidung eines Hydrogels aus dem Hydrosol bestehen, streng zu scheiden. Einmal kann der Fall eintreten, daß das Hydrosol nur zwischen bestimmten (höheren) Temperaturgrenzen beständig ist, und sich in ein Hydrogel umwandelt, sobald die Temperatur unter ein bestimmtes Maß sinkt. Gerade physiologisch wichtige organische Hydrosole, wie Stärkekleister und Gelatine, sind typische Beispiele hierfür. Es wird sich empfehlen, hier von *Erstarren oder Gelatinieren* des Hydrosols zu sprechen; die Verflüssigung des Gels bei Wiederansteigen der Temperatur mag man immerhin als „Schmelzen" bezeichnen. Der Prozeß des Gelatinierens ist typisch umkehrbar. Vielleicht haben manche Vorgänge des Kältetodes bei Pflanzen, welcher bekanntlich nicht immer erst mit der Eisbildung in den Geweben verknüpft ist, mit derlei Vorgängen etwas zu tun. Wenigstens lassen sich die durch die niedere Temperatur welk gewordenen Pflanzen eine gewisse Zeit hindurch noch retten, indem man die Temperatur entsprechend erhöht; dies spricht für reversible Wirkungen. In das Hydrogel geht oft, wie bei der Gelatine, praktisch das gesamte Dispersionsmittel auf. In anderen Fällen, wie beim Erstarren von Agar, wird ein größeres Quantum von Wasser bei der Gelbildung ausgestoßen.

Als *Gerinnung oder Koagulierung* im engeren Sinne möchte ich die irreversiblen Gelbildungen aus Hydrosolen bezeichnen, welche in der Abscheidung eines relativ wasserarmen Gels bestehen, welches in kleineren oder größeren Flocken sich aus dem Dispersionsmittel abscheidet. Dabei kann sich je nach den Reaktionsbedingungen nur ein kleinerer oder ein größerer Teil der dispersen Substanz, oder auch die letztere quantitativ vollständig vom Dispersionsmittel trennen. Intravital kommen solche Prozesse kaum jemals vor. Hingegen ist mit dem Tode der Zelle sehr gewöhnlich typische Koagulation von Plasmakollo-

---

1) F. Hofmeister, Arch. exp. Path., *24*, 247 (1888). Lewith, Ebenda, p. 1 (1888). — **2)** Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr., *5*, 27 (1904). Posternak, Ann. Inst. Pasteur, *15*, 85 (1901). — **3)** Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr., *7*, 531 (1906).

iden verbunden. Koagulierung und Gelatinierung lassen sich allerdings nicht in allen Fällen scharf scheiden. So hat das langsame, durch verschiedene Einflüsse zu beschleunigende Erstarren von Kieselsäurehydrosolen äußerlich völlig den Charakter von Gelatinierungsprozessen, ist jedoch nicht umkehrbar und ähnelt in seinem Effekt außerordentlich den echten Gerinnungsvorgängen. Bei Eiweißsolen ist hingegen Gelatinieren bei Wasserentziehung bei mäßig hoher Temperatur und Gerinnung bei höheren Temperaturen scharf verschieden: dieses ist umkehrbar, jenes nicht. Der Verlust der Gelatinierbarkeit bei Gelatine, die höheren Temperaturen länger ausgesetzt war, beruht auf chemischen Veränderungen.

Zu beachten bleibt, daß irreversibel scheinende Vorgänge dennoch reversibel sein könnten, jedoch mit sehr geringer Geschwindigkeit. PAULI (1) hat darauf aufmerksam gemacht, daß bei reversiblen Kolloidprozessen der Rückweg zum Ausgangszustand nicht immer derselbe sein muß, wie der Weg zu der gesetzten Veränderung. Sehr klar ist dies beim Ausfrieren von Gelatine, wo man stärker erwärmen muß, um das ursprüngliche Sol wieder herzustellen. PAULI nannte solche Prozesse heterodrom. Hingegen wäre das Erstarren und Verflüssigen von Gelatine zwischen Zimmertemperatur und + 40° ein homodromer Prozeß.

Salze haben eine ausgeprägte Wirkung auf die Gelatinierungsgeschwindigkeit. Wie PAULI (2) fand, erhöhen Sulfate, Acetate, Tartrate die Zähigkeit von Gelatinelösung und verkürzen die Erstarrungszeit. Hingegen verringern Choride, Nitrate, Bromide, Jodide, Rhodanate die Zähigkeit und hemmen das Erstarren. Die Wirkung der Anionen ist also ganz analog dem oben erwähnten Einfluß auf das Aussalzen von Hydrosolen. Eine interessante noch nicht aufgeklärte Tatsache ist es, daß manche Nichtelektrolyte, besonders solche, welche wie Zuckerarten, Hexite usw. reich an OH-Gruppen sind, das Erstarren beschleunigen; Harnstoff und dessen Derivate hemmen, ähnlich wie die Ausflockung von suspensionsartigen Kolloiden von diesen Stoffen in gleichem Sinne beeinflußt wird.

Die Eiweißsole bieten ein typisches Beispeil dafür, wie durch hohe Temperaturen Koagulation befördert wird (Hitzegerinnung) (3). Man weiß heute, daß Ionenwirkungen sich hier in bedeutendem Maße geltend machen. PAULIs sorgfältig ausdialysierte Eiweißlösungen zeigten keine scharfe Gerinnungstemperatur, sondern schieden allmählich flockige Fällungen aus. H-Ionen fördern, OH-Ionen verzögern die Hitzegerinnung; Erhöhung des Koagulationspunktes wird auch durch sehr verdünnte Alkalisalzlösungen hervorgerufen. Manche Eiweißstoffe sind übrigens in der Hitze ungerinnbar.

Bei allen diesen Prozessen sind wohl in erster Linie Löslichkeitsbeeinflussungen im Spiele, in einem Maße, wie sie sich bei Suspensionskolloiden nicht finden. Dieselben Gegensätze zwischen suspensionsartigen und lösungsartigen Kolloiden, wie sie sich in ihrem Verhalten gegen Elektrolyte äußern, finden wir auch in der Wechselwirkung zweier Sole. Schon GRAHAM sah, daß ein Kolloid ein anderes auszuflocken imstande ist. In neuerer Zeit fanden NEISSER, FRIEDEMANN und BECHHOLD (4), daß sich Kolloide und

1) WO. PAULI, Naturwiss. Wochschr. (1902), Nr. 25 ff. Ergebn. d. Physiologie, 4. Jahrg. — 2) WO. PAULI, Pflüg. Arch., *71*, 323 (1898). S. LEWITES, Koll. Ztsch., *2*, 161 (1908); Ebenda, p. 237. — 3) Hierzu bes. WO. PAULI, Pflüg. Arch., *78*, 315 (1899). Hofmeisters Beitr., *10*, 53 (1907). PAULI u. HANDOVSKI, Ebenda, *11*, 415 (1908). HÖBER, Ebenda, p. 50. G. BUGLIA, Koll. Ztsch., *5*, 29 (1910); Ebenda, p. 291. — 4) M. NEISSER, U. FRIEDEMANN, München. med. Wochschr., *51*, XI (1904). LARGUIER DE BANCELS, Compt. rend., *140*, 1647 (1905); *143*, 174 (1906). H. BECHHOLD, Ztsch. physik. Chem., *48*, 385 (1904).

grobe Suspensionen entgegengesetzter elektrischer Ladung, in bestimmtem Verhältnis zusammengebracht, gegenseitig ausflocken. Bei Überschuß des einen Kolloides war keine Fällung zu beobachten. Sodann bewies besonders BILTZ (1), daß sich entgegengesetzt geladene Suspensionskolloide auch ohne Elektrolytzusatz als gemischte Gele ausfällen, während gleichsinnig geladene Suspensionskolloide aufeinander nicht einwirken. Wie bei der Ausflockung durch Elektrolyte, so spielt auch hier die Schnelligkeit des Zusatzes eine Rolle. MICHAELIS und PINCUSSOHN (2) konnten bei der Ausflockung von Mastixkolloid durch Indophenolsuspensoid ultramikroskopisch direkt beobachten, wie die roten Indophenolsubmikronen von den farblosen Mastixteilchen eingehüllt wurden, und sich so größere, an Zahl geringere Partikel der Ausflockung formierten. Bei der Kataphorese verhält sich nun die Ausflockung wie Mastix negativ elektrisch. Die amikronischen Hydrosole lassen auch in ihrer Wechselwirkung die konstanten elektrischen Qualitäten sehr in den Hintergrund treten. Eiweißsole können durch basische, wie durch sauere Kolloide gefällt werden. Lecithinsol verhält sich basisch und wird durch Tanninsol ausgefällt. Auch hier wirken zu kleine und zu große Mengen des zugesetzten Kolloides nicht fällend. Dies gestattet wiederum den Schluß, daß bei der Fällung ein Kolloid die Teilchen des anderen einhüllt. MICHAELIS und RONA (3) haben dies in ingeniöser Weise benützt um Eiweiß durch Mastix quantitativ zu fällen. Man braucht zu Eiweißsol nur viel Mastixsuspensoid zuzusetzen, so daß alle Eiweißamikronen eine Hülle aus Mastixteilchen haben, und kann dann durch eine kleine Elektrolytmenge genau so fällen als ob man reines Mastixsuspensoid vor sich hätte. Für diese Einhüllung ist die Benennung „Schutzkolloidwirkung" durch BECHHOLD (4) eingeführt worden. Schutzkolloide machen Sole viel beständiger. Deshalb kann man bei Gegenwart von Dextrin und anderen kolloiden Pflanzenstoffen Schwefelblei, Silber und andere unlösliche Stoffe in Form von kolloiden Lösungen erhalten. Zu den Schutzkolloidwirkungen gehört offenbar auch die emulgierende Wirkung von kleinen Alkalizusätzen zu Ölwassergemischen, wo das Alkali mit der Fettsäure dünne Seifenhüllen um die Ölteilchen bildet, welche so am Zusammenfließen gehindert werden (5). Wichtig scheint es zu sein, daß der Schutzstoff capillaraktiv ist und eine größere Viscosität besitzt. Amphoteres Eiweiß ist auf die Stabilisierung von Fettemulsionen von gar keinem Einfluß, wohl aber sauere und alkalische Eiweißlösungen (6). HATSCHEK hat interessante Versuche gemacht, die Dicke dieser Adsorptionshüllen aus der inneren Reibung von Emulsionen zu berechnen und kam für Schwefelsol zum Werte von 0,87 $\mu\mu$. Auf die verwickelten Wechselbeziehungen, welche nicht selten zum Auftreten von zwei Flockungszonen

---

1) W. BILTZ, Ber. chem. Ges., *37*, 1095 (1904). O. TEAGUE u. B. H. BUXTON, Ztsch. physik. Chem., *62*, 287 (1908). — 2) L. MICHAELIS u. L. PINCUSSOHN, Biochem. Ztsch., *2*, 251 (1906). — 3) L. MICHAELIS u. P. RONA, Biochem. Ztsch., *2*, 219 (1906). — 4) H. BECHHOLD, Ztsch. Elektrochem., *11*, 339 (1905). Gummi als Schutzkolloid für Metallsole. E. W. LEWIS u. WAUMSLEY, Journ. Soc. Chem. Ind., *31*, 518 (1912). — 5) DONNAN, Ztsch. physik. Chem., *31*, 42 (1899). Früher QUINCKE, Wiedemanns Ann., *35*, 580 (1888). W. R. WHITNEY u. A. STRAW, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 325 (1907). G. KEPPELER u. A. SPANGENBERG, Journ. f. Landwirtsch., *55*, 299 (1907). Über Ölemulsionen ferner G. WIEGNER, Koll.chem. Beihefte, *2*, 213 (1911). BANCELIN, Compt. rend., *152*, 1382 (1911). E. HATSCHEK, Koll. Ztsch., *9*, 159 (1911); *10*, 79 (1912); *11*, 280, 284 (1912). E. C. BINGHAM u. WHITE, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1257 (1911). R. ELLIS, Ztsch. physik. Chem., *78*, 321 (1911); *80*, 597 (1912). — 6) Vgl. W. D. BANCROFT, Journ. Physic. Chem., *16*, 177, 345, 475 (1912).

bei verschiedener Konzentration des zugesetzten Stoffes führen, kann hier nicht näher eingegangen werden (1).

Als Semikolloide fassen wir im Anschluß an Freundlich die Übergangsstufen zwischen wahren Lösungen und Solen (Emulsionskolloiden) zusammen. Derartige Stoffe, wie die physiologisch bedeutungsvollen Peptone (Albumosen), Gerbstoffe und Seifen haben kryoskopisch bestimmbares Molekulargewicht, sicher unter 1000 gelegen, und besitzen meßbares elektrisches Leitungsvermögen (2). Die Lösungen sind jedoch in höheren Konzentrationen oft opaleszent, schäumen leicht und neigen in den höchsten Konzentrationen dazu, bei hinreichender Abkühlung, zu gelartigen Massen zu erstarren. Alle diese Stoffe krystallisieren gewöhnlich nur schwierig. Auch viele der in der Experimentalphysiologie oft verwendeten Teerfarbstoffe gehören zu den Semikolloiden.

§ 3.

Fortsetzung; Die Gele und die Adsorptionserscheinungen.

Die Gele sind starre Kolloide mit festem Dispersionsmittel und flüssiger disperser Substanz. Es bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen, bevor die Behauptung aufgestellt werden kann, daß die beim Eintrocknen, Ausfrieren usw. entstehenden amorphen festen Massen aus Suspensoiden gleichfalls heterogene Systeme darstellen. Was von typischen Gelen bekannt ist, hängt mit lyophilen amikronischen Solen zusammen. Nur bei sehr großem Wasserverluste bilden die Gele hornartige spröde Massen; sie nehmen unter Volumvergrößerung (Quellung) reichlich Wasser auf, wenn man sie in Wasser legt, und werden zu gallertigen Massen verschiedener Konsistenz. Bei Wasserverlust tritt Schrumpfung ein. Zu den Gelen zählen die Zellmembranen, Gummiarten, Stärkekörner, und wohl auch manche Protoplasmabestandteile der Pflanzenzelle, wie Zellkern und manche Chromatophoren. Man denkt sich auf Grund der theoretischen Überlegungen und in Anlehnung an mikroskopische Untersuchungen von Bütschli (3) den Bau der Kolloide als äußerst feines schaumartiges Kammerwerk, dessen Wände aus einer festeren, an Dispersionsmittel ärmeren Phase bestehen, und welches ein flüssiges Kolloid einschließt, in Form von kleinsten Tröpfchen oder Bläschen. Die von Bütschli mikroskopisch wahrgenommenen Strukturen entsprechen jedoch keinesfalls dem elementaren Aufbau von Gelen, sondern stellen außerordentlich viel gröbere Verteilungen dar. Bei den Gelen spielen, wie bei festen Körpern, die Widerstände gegen die Verschiebungen der Teilchen und die elastischen Eigenschaften bereits eine bedeutende Rolle. Die Gele gehören wesentlich zu jenen Bestandteilen des lebenden Organismus, welche an der Erhaltung der spezifischen Form beteiligt sind. Nur bei den Amöben, Myxomyceten und ähnlichen

---

1) Hierzu O. Porges u. E. Neubauer, Biochem. Ztsch., *7*, 152 (1907); Koll. Ztsch., *5*, 193 (1909) [für Lecithin]. B. H. Buxton, Ztsch. Koll.chem., *5*, 138 (1909). Freundlich, Kapillarchemie, p. 461 (1909). — 2) Für Seifenlösungen: L. Kahlenberg u. O. Schreiner, Ztsch. physik. Chem., *27*, 552 (1898). — 3) Bütschli. Untersuchungen üb. mikroskop. Schäume (1892). R. Zsigmondy, Ztsch. anorgan. Chem., *71*, 356 (1911). R. E. Liesegang, Biolog. Zentr., *31*, 445 (1911). M. W. Beijerinck, Ztsch. Koll.chem., 7, 16 (1910). Ultramikroskop. Beobacht. an Gallerten: W. Bachmann, Ztsch. anorgan. Chem., *73*, 125 (1911). R. Zsigmondy, Ztsch. Koll.chem., *11*, 145 (1912). Weimarn, Ebenda, *10*, 131 (1912).

Organismen, welche keine konstante charakteristische Körperform besitzen, treten die elastischen Gele und Gelstrukturen sehr zurück.

Während sich die Kompressibilität der Kolloidlösungen, so weit bekannt, wesentlich von der Kompressibilität des Dispersionsmittels nicht unterscheidet, sind Gele (Gelatine) erheblich kompressibel, mehr als die meisten festen Körper. Die interessanten Versuche von Barus (1) weisen darauf hin, daß in der Kompressibilität der Gele bereits ihre Heterogenität zum Ausdrucke kommt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Gallerten ist nach Bjerkén (2) kaum von jenem des reinen Dispersionsmittels verschieden. Ein wichtiger Unterschied besteht in thermischer Hinsicht dem genannten Autor zufolge zwischen trockener Gelatine und Gelatinegallerten darin, daß erstere wie Wasser oberhalb $+ 4^0$ einen positiven Ausdehnungskoeffizienten hat, während Gallerten sich beim Erwärmen zusammenziehen und beim Abkühlen ausdehnen.

Doppelbrechung bei Anwendung von Druck, welche übrigens auch bei flüssigen Kolloiden beobachtet wurde, und welche auf die elastischen Eigenschaften der dispersen Substanz zu beziehen ist, bildet eine altbekannte Eigentümlichkeit der Gele. Man wird auch nicht fehl gehen, die an Gelen im lebenden Organismus (Zellhäute, Stärkekörner) regelmäßig zu beobachtende optische Anisotropie auf Spannungsverhältnisse innerhalb dieser Gebilde zurückzuführen (3). Für die Theorie der Gele waren besonders die ausgedehnten Untersuchungen von van Bemmelen (4) über Entwässerung und Wiederwässerung von Kieselsäuregallerte und anderen Gelen von großer Bedeutung. Handelte es sich um eine chemische Bindung des Wassers etwa nach Analogie der Krystallwasserbindung, so müßten beim Entwässern Sprünge in der Dampftension zu beobachten sein. Man bemerkt aber von solchen nichts, sondern die Entwässerung, mit ihr die Dampfdruckkurve, nimmt einen stetigen Verlauf. Nach van Bemmelen ist die Gelbildung des Kieselsäurehydrates eine Trennung des Sols in ein Gewebe von Kieselsäure, welches Wasser absorbiert hält, und in Wasser, das im Gewebe eingeschlossen ist. Wenn ein Kolloid mit Wasser, Sole und Gele jeder Konzentration bildet, wie Stärkekleister oder Gelatine, so kann man mit van Bemmelen das ausgeschiedene Gel als ein festeres Gerüst ansehen, welches aus einer Lösung von Wasser im Kolloid besteht, und welches als flüssigen Bestandteil Wasser, in welchem das Kolloid gelöst ist, eingelagert hält. Die Flüssigkeit, welche das Gel durchtränkt, kann man durch eine andere Flüssigkeit, für welche das Gel permeabel ist, ersetzen. Man kann derart ein Hydrogel ohne Strukturänderung in ein Alkohologel überführen, wie dies Graham für inorganische, Bütschli für organische Hydrogele mehrfach gezeigt hat. Selbst durch Äther läßt sich das Imbibitionswasser ersetzen (5).

Der physiologisch hochbedeutsame Prozeß der Quellung ist die Wasseraufnahme in Gele von ausgeprägt hoher Elastizität, wie sie sich

---

1) Barus, Amer. Journ. of Science, *6*, 285; *8*, 681 (1898). Vgl. über diese bemerkenswerten Verhältnisse auch Freundlich, Kapillarchemie, p. 482 (1909). — 2) Bjerkén, Wiedemanns Ann., *43*, 817 (1891). — 3) F. Braun, Sitz.ber. Berlin. Ak. (1904); Ann. d. Phys., *16*, 238 (1905); Ztsch. wiss. Mikrosk., *22*, 306 (1905) führt die optische Anisotropie von Gelen auf ultramikroskopische Gitterstrukturen zurück. Quincke, Ztsch. wiss. Mikrosk., *22*, 301 (1905). H. Ambronn, Ztsch. Koll.chem., *6*, IV (1910). Möglicherweise wird hier die Theorie der anisotropen Flüssigkeiten einst erfolgreich eingreifen. J. Königsberger, Ztsch. wiss. Mikrosk., *28*, 34 (1911). — 4) J. M. van Bemmelen, Ztsch. anorgan. Chem., *13*, 233 (1897); *14*, 98 (1898); *20*, 185 (1899); *36*, 380 (1903); *49*, 125 (1906). — 5) Vgl. Vl. Staněk, Ztsch. physiol. Chem., *72*, 93 (1911).

gerade unter den organischen Gelen der lebenden Zelle finden. Man kann die Quellung direkt an ganzen Organen (Samen, Laminariathallus) studieren. Schon 1879 hat REINKE (1) an Laminaria den Quellungsdruck mit Hilfe eines „Oedometer“ genannten Apparates dadurch gemessen, daß er die Volumszunahme in Wasser durch Gewichtsbelastung kompensierte. In neuerer Zeit sind viele grundlegende Erfahrungen an einem typischen Gel dieser Art, der gereinigten Gelatine des Handels, durch Gewichtsbestimmung vor und nach der Quellung gewonnen (2). Bei jeder Quellung ist das Volum des gequollenen Kolloides kleiner als die Summe der Volumina des trockenen Kolloides und der aufgenommenen Flüssigkeit. Es findet demnach eine Volumsverminderung statt, was ungezwungen auf eine festere Bindung des Wassers durch das Kolloid bezogen werden kann. Die Menge des aufnehmbaren Wassers hängt von der Natur des quellbaren Kolloides und von der Temperatur ab; die Quellung in anderen Medien als Wasser selbstverständlich auch von der Natur dieser Flüssigkeiten. Die Quellung wird durch zunehmende Temperatur gefördert. Daß bei der Bindung des Quellungswassers durch Hydrogele Wärme frei wird, ist eine alte Erfahrung. Kalorimetrische Messungen verdanken wir WIEDEMANN und LÜDEKING (3). Nach PARKS (4) beträgt die Wärmetönung beim Benetzen von feinverteilten festen Körpern pro Quadratzentimeter annähernd 0,00105 Kal., wenn die Temperatur nahe 7 °C ist. Nach RODEWALD (5), welcher ausgezeichnete Studien über die Quellung von Stärke anstellte, ist der Maximaldruck, mit welchem trockene Stärke Wasser anzieht, 2073 kg pro Quadratzentimeter. Die Quellungsenergie ist seit HALES vom physiologischen Standpunkte aus viel untersucht worden, worüber in PFEFFERS Pflanzenphysiologie nähere Darlegungen zu finden sind (6).

In wasserdampfgesättigter Atmosphäre nehmen Hydrogele niemals bis zum Quellungsmaximum Wasser auf, sondern, wie SCHROEDER (7) zeigte, sind solche Hydrogele nach Erreichung ihres Sättigungspunktes in feuchter Luft noch imstande, große Wassermengen aufzunehmen, sobald sie in Wasser gelegt wurden. Umgekehrt verlieren in Wasser bis zum Maximum gequollene Gele reichlich Wasser, wenn man sie aus dem Wasser in dampfgesättigte Luft überträgt. Man darf daraus auf einen hohen Dampfdruck des in den Hohlräumen des Gels enthaltenen Wassers schließen (8). Gelatine nimmt in feuchter Luft 50 %, in Wasser 500 % ihres Trockengewichtes an Wasser auf.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Quellung von Hydrogelen hat F. HOFMEISTER (9) schon 1890 definiert. Die Wasseraufnahme erfolgt anfangs sehr rasch, sodann mit allmählich abnehmender Geschwindigkeit bis zur Erreichung des Quellungsmaximums. Mit höheren Temperaturgraden wird der Kurvenverlauf viel steiler und das Quellungsmaximum wird eher erreicht, wobei aber das letztere keine Verschiebung erleidet. Nach den letzten Untersuchungen von POSNJAK (10) über die Quellung von Gelatine

1) J. REINKE, Hansteins Botan. Abhandl., *4*, 1 (1879). — 2) Über Gallerte: WO. PAULI, Ergebn. d. Physiol. (Asher-Spiro), *3*, I, 155 (1904), *6*, 105 (1907). — 3) E. WIEDEMANN u. CH. LÜDEKING, Wiedemanns Ann., N. F., *25*, 145 (1885). Ferner J. R. KATZ, Ztsch. Elektrochem., *17*, 800 (1911). — 4) G. J. PARKS, Naturwiss. Rdsch. (1902), p. 647. — 5) H. RODEWALD, Ztsch. physik. Chem., *24*, 193 (1897); *33*, 593 (1900). — 6) W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *I*, 59—64 (1897). — 7) v. SCHROEDER, Ztsch. physik. Chem., *45*, 109 (1903). — 8) W. D. BANCROFT, Journ. Physic. Chem., *16*, 395 (1912). — 9) F. HOFMEISTER, Arch. exp. Path., *27*, 395 (1890). — 10) E. POSNJAK, Koll.chem. Beihefte, *3*, 417 (1912).

und Kautschuk stimmt das Quellungsgesetz in der Tat recht gut mit der exponentiellen Gleichung $P = P_1 c^K$, wobei P_1 und K konstante sind, und läßt sich somit mit Adsorptionsvorgängen vergleichen. Es beherrschen also nicht Löslichkeitsvorgänge, sondern Grenzflächenphänomene das Bild der Quellung.

Wie FREUNDLICH nachdrücklich hervorgehoben hat, wirken alle Faktoren, welche die Teilchen eines elastischen Gels gegeneinander leichter verschieblich machen und welche den Elastizitätsmodulus verringern, auf die Quellungsvorgänge im begünstigenden Sinne. Die Beeinflussung der Quellung von Hydrogelen durch Salze entspricht vollkommen der Fällungswirkung und Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze bei Hydrosolen, wie sie zuerst HOFMEISTER (1) konstatiert hat. So begünstigt das am Ende der HOFMEISTERschen „lyotropen" Reihe stehende Rhodanat die Quellung von Gelatine sehr stark. Auch die Halogenide M.Cl, M.Br, Chlorate und Nitrate wirken stärker quellend als reines Wasser. Hingegen ist die Quellung bei Gegenwart von Sulfat, Citrat, Tartrat und Acetat geringer. Desgleichen bei Gegenwart von Alkohol oder Zucker. WO. OSTWALD (2) hat für die Gelatinequellung in Salzlösungen die Kurve der Abhängigkeit von der Konzentration näher festgelegt. Bei der Totalwirkung von Salzen auf Quellungsvorgänge hat man natürlich zu beachten, daß die Wirkung sich aus den Wirkungen der Ionen als Komponenten zusammensetzt. Hierbei gelten für die hindernde Wirkung auf die Fibrinquellung in Säuren nach M. H. FISCHER und MOORE (3) die Reihen:

$$Cl > Br > NO_3 > SCN > J > \text{Acetat} > SO_4 > PO_4 > \text{Tartrat} > \text{Citrat}$$
$$Fe > Cu > Ca > Ba > Mg > NH_4 > Na > K$$

Nach den Erfahrungen von WO. OSTWALD (4) lassen sich die Erfahrungen über die Quellung von Gelatine in Wasser und in Salzlösungen auch auf die Wirkung von Säuren und Alkalien auf die Gelatinequellung übertragen, nur spielen hier die Elastizitätsverhältnisse eine größere Rolle.

Zu den Entquellungsvorgängen hat man auch das Ausfrieren von Gallerten zu rechnen, welches auf eine Wasserentziehung beim Auskrystallisieren des Eises hinausläuft (5). Bei den elastischen organischen Gelen ist dieser Vorgang bekanntlich nicht ohne weiteres beim Auftauen reversibel, und man hat z. B. bei Gelatine, Stärkekleister neuerliches Erhitzen nötig, um wieder ein elastisches wasserreiches Gel zu erhalten. Die Gummiarten und Schleime hingegen liefern ohne weiteres reversible Gallerten und Lösungen. Mit dem Einflusse von verschiedenen Stoffen auf den Quellungszustand von Hydrogelen steht unstreitig auch die interessante und physiologisch bedeutsame Frage über die Diffusionsvorgänge in Gallerten in nahem Zusammenhange. Ältere Untersuchungen, von GRAHAM angefangen (6), hatten (wohl durch Anwendung zu geringer

1) F. HOFMEISTER, Arch. exp. Path., *28*, 210 (1891). — 2) WO. OSTWALD, Pflüg. Arch., *111*, 581 (1906). W. PAULI, Ergebn. Physiol., *6*, 106 (1907). — 3) M. H. FISCHER u. G. MOORE, Ztsch. Koll.chem., *5*, 197 (1909). — 4) WO. OSTWALD, Pflüg. Arch., *108*, 563 (1905). H. R. PROCTER, Koll.chem. Beihefte, *2*, 243 (1911). Abhängigkeit von der Konzentration der Säuren und Alkalien: R. CHIARI, Biochem. Ztsch., *33*, 167 (1911). — 5) Lit. H. W. FISCHER u. O. BOBERTAG, Biochem. Ztsch., *18*, 58 (1909); Ber. chem. Ges., *41*, 3675 (1908). G. BRUNI, Ber. chem. Ges., *42*, 563 (1909). H. MOLISCH, Untersuch. üb. d. Erfrieren der Pflanzen, p. 7 ff. (Jena 1897). LIESEGANG, Flora, *96*, 523 (1906); Ztsch. Koll.chem., *10*, 225 (1912). A. LOTTERMOSER, Ber. chem. Ges., *41*, 3976 (1908). — 6) Vgl. GRAHAM, Lieb. Ann., *121*, 5, 29 (1862). H. DE VRIES, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *3*, 375 (1884). N. PRINGSHEIM, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 1 (1895); Ztsch. physik. Chem., *17*, 473 (1895).

Kolloidkonzentrationen) keine greifbaren Unterschiede zwischen Diffusionsvorgängen in Gallerten und solchen in reinen wässerigen Medien herausfinden können. Nach neueren Untersuchungen (1) besteht jedoch kein Zweifel, daß der Diffusionswiderstand von Gallerten mit deren Kolloidkonzentration ansteigt. Man hat daraus geschlossen, daß die Diffusion wesentlich in dem wasserreicheren Inhalt der Gelhohlräume vor sich geht, welche sich mit zunehmender Gallertfestigkeit verkleinern. Daß Löslichkeitsvorgänge und Adsorptionserscheinungen bei der Diffusion in Gelen bedeutenden Einfluß haben, ist wohl sicher, doch sind die Ansichten hierüber bis jetzt wenig geklärt.

An Gelen treten offenbar spontan und sehr langsam Zustandsänderungen ein, welche in geänderter Quellungs- und Lösungsfähigkeit sich dartun. VAN BEMMELEN hat diese Verhältnisse an dem „Altern" von SiO_2-Gelen genauer verfolgt. Man nennt diese Erscheinungen Hysteresis. Sie zeigen sich sehr ausgeprägt an längere Zeit trocken aufbewahrten Eiweißsubstanzen und ruhenden Zellen (2).

Wir hatten wiederholt auf die Wichtigkeit der Adsorptionserscheinungen in der Kolloidchemie hingewiesen, und es erübrigt uns, diese Wirkungen noch zusammenfassend zu erörtern, so weit es unseren Zwecken dienlich ist. Jede Ansammlung eines Stoffes auf einer Oberfläche betrifft die landläufig als Adsorption bezeichneten Prozesse. Je größer die Oberflächenentwicklung eines Systems ist, desto bedeutendere Adsorptionswirkungen müssen zutage treten, und wir werden daher bei den Kolloiden besonders große Adsorptionseffekte zu erwarten haben. Die hier berührten Effekte sind theoretisch nur einer der beiden möglichen Fälle von Adsorption. Nach den von WILLARD GIBBS entwickelten theoretischen Anschauungen müssen sich alle Stoffe, welche die Tendenz haben, die Oberflächenspannung des Lösungsmittels herabzusetzen, an der Oberfläche des Systems anhäufen, also die stärkste Adsorption zeigen. Dies wäre die positive Adsorption. Hat der gelöste Stoff die Eigenschaft, die Oberflächenspannung des Mediums zu erhöhen, so tritt diese Erscheinung nicht ein. Dieser Gegenfall, welcher in der Biologie bisher praktisch noch keine Bedeutung erlangt hat, müßte als negative Adsorption bezeichnet werden (3). Daß man allgemein zwischen Adsorption und Absorption unterscheidet, ist eigentlich durch nichts gerechtfertigt. Die Aufnahme von Gasen findet in der gleichen quantitativen Reihenfolge statt, ob das Absorptionsmittel Wasser oder Kohle ist. Bei porösen Körpern spricht man aber allgemein von Adsorption und ebenso in der Kolloidchemie.

Daß die stark oberflächenaktiven (= die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft erniedrigenden) Stoffe stark adsorbierbar sind, hat sich sehr allgemein bestätigen lassen; MICHAELIS und RONA (4) fanden auch, daß zwei adsorbierbare Stoffe sich gegenseitig in ihrer Adsorbierbarkeit

---

1) P. NELL, Ann. d. Physik (4), *18*, 323 (1905). H. BECHHOLD u. J. ZIEGLER, Ztsch. physik. Chem., *56*, 105 (1906); Ann. d. Physik (4), *20*, 900 (1906). K. MEYER, Hofmeisters Beitr., *7*, 392 (1905). A. DUMANSKI, Ztsch. Koll.chem., *3*, 210 (1908). J. A. CRAW, Proceed. Roy. Soc., *77*, 311 (1906). Reaktionen in Gelen: E. HATSCHEK, Ztsch. Koll.chem., *8*, 193 (1911). — 2) Hierzu A. RAKOWSKI, Chem. Zentr. (1911), *I*, 1478, 1479; (1912), *I*, 970. Ztsch. Koll.chem., *10*, 22 (1912); *11*, 269 (1912). — 3) R. O. HERZOG u. J. ADLER, Ztsch. Koll.chem., *2*, Suppl. II, 3 (1908). HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 315 (1908); Ztsch. Koll.chem., *8*, 209 (1911). K. ESTRUP, Ztsch. Koll.chem., *11*, 8 (1912). Geleugnet wird die Existenz negativer Adsorption durch E. HÄGGLUND, Ztsch. physiol. Chem., *64*, 294 (1910). — 4) L. MICHAELIS u. P. RONA, Biochem. Ztsch., *15*, 196 (1908).

beschränken, und im allgemeinen wird derjenige der beiden Stoffe stärker adsorbiert, welcher eine größere Oberflächenaktivität besitzt. Doch gilt diese Regel nicht ohne Ausnahmen. Es ließ sich weiter feststellen, daß der relative Betrag der Ansammlung solcher Stoffe in der Oberfläche um so größer ausfällt, je verdünnter die Lösung war. Man kann daher durch Erzeugen von Schäumen in solchen Lösungen die Flüssigkeit selbst beträchtlich an dem oberflächenaktiven Stoff verarmen lassen. Es fehlt auch nicht an Versuchen, die Geschwindigkeit von Adsorptionsvorgängen zu messen, wobei man die Hautbildung auf Seifen- und Farbstofflösungen herangezogen hat; doch dürften diese Resultate kaum das Geschwindigkeitsgesetz der Adsorption rein wiedergeben, da sich die entstandene Haut schnell in ihrer Konsistenz ändert.

Die Adsorptionserscheinungen umfassen verschiedene Gebiete von Vorgängen, je nachdem das Adsorbens flüssig oder fest, die adsorbierbare Substanz gasförmig oder flüssig resp. fest und löslich ist. Alle diese Vorgänge sind für die Physiologie höchst bedeutungsvoll. Gase werden allgemein um so stärker adsorbiert, je stärker sie kompressibel, überhaupt je leichter sie zu verdichten sind. Daher adsorbieren die Kolloide der Zellhaut und des Plasmas Kohlensäure am meisten und Sauerstoff mehr als Stickstoff. Die Eigenschaften der adsorbierenden Substanz spielen eine weitaus geringere Rolle. Bekannt ist, daß mit zunehmender Temperatur die Adsorption der Gase geringer wird.

Das Adsorptionsgleichgewicht pflegt sich bei Gasen wie in allen Fällen der Adsorption sehr rasch einzustellen.

Adsorptionsvorgänge finden aber, wie Mc Lewis (1) konstatierte, unstreitig auch statt, wenn ein oberflächenaktiver Stoff (Natriumglycocholat) in der Emulsion eines Öles in Wasser gelöst wird. Die Öltropfen wurden mikroskopisch gemessen, und aus der Verkleinerung ihres Durchmessers die Oberflächengröße im Vergleiche zu der Emulsion in reinem Wasser eruiert. Es ergab sich ferner Erhöhung der Oberflächenspannung der Glycocholatlösung, also eine Konzentrationsverringerung. Aus beiden Erscheinungen konnte auf die stattgefundene Adsorption des Salzes an der Öl-Wasseroberfläche geschlossen werden. Solche Oberflächenverdichtungen führen zur Bildung von Häutchen.

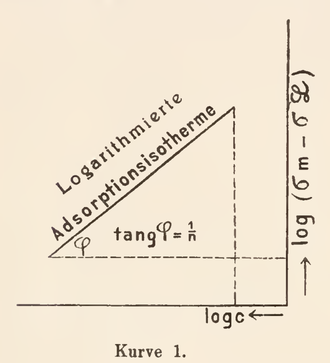
Besonders wichtig und genauer studiert ist die Adsorption aus Lösungen. Freundlich (2), dem wir auf diesem Gebiete die neueren grundlegenden Arbeiten verdanken, hat gezeigt, daß für die Adsorption gelöster Stoffe an Flüssigkeiten und feste Körper dieselben theoretischen Überlegungen gelten wie für die Gasabsorption in flüssigen Medien oder an festen Körpern. Ganz allgemein gilt für die Grenzflächenspannungen des reinen Lösungsmittels und der Lösung eine parabolische Gleichung von der Form

$$(\sigma_m - \sigma_L) = s.\ c^{\frac{1}{n}}$$

wobei σ_m die Oberflächenspannung des reinen Mediums, σ_L jene der Lösung und s und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind. Für die Ermittlung dieser beiden Kon-

1) W. C. Mc Lewis, Phil. Mag. (6), *15*, 499 (1908); *17*, 466 (1909). — 2) H. Freundlich, Ztsch. physik. Chem., *57*, 385 (1907); Ztsch. Koll.chem., *1*, 321 (1907). Der Beweis, daß zur graphischen Darstellung der Adsorptionsvorgänge die bekannte einfache Exponentialgleichung in der Regel hinreicht, stammt von Kroeker, Dissert. (Berlin 1912) und F. W. Küster, Ztsch. physik. Chem., *13*, 445 (1894). Lieb. Ann., *283*, 360 (1895). S. Levites, Ztsch. Koll.chem., *9*, 1 (1911). Für Ackerboden: Aberson, Ztsch. Koll.chem., *10*, 13 (1912).

stanten ist es nach W. OSTWALD und FREUNDLICH (1) sehr bequem, die Gleichung in der logarithmierten Form $\log(\sigma_m - \sigma_L) = \log s + \frac{1}{n} \log c$ zu benützen, welche der Gleichung einer Geraden entspricht. log s ist der Abstand der Geraden von der log c-Achse und bedeutet die molare Oberflächenspannungserniedrigung. $\frac{1}{n}$ ist die Tangente des Neigungswinkels φ der Geraden gegen die log c-Achse; sie variiert nur wenig mit der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes. Für die Adsorption von Gasen an festen Körpern gilt die Gleichung $\frac{x}{m} = a . p^{\frac{1}{n}}$, wobei x die adsorbierte Gasmenge, m die Menge des Adsorbens ist; a ist eine Konstante, p der Gasdruck (gleichbedeutend mit Konzentration). Auch hier stellt die Kurve nach der logarithmierten Gleichung $\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{n} \log p$ eine Gerade dar, aus der man a und $\frac{1}{n}$ ermitteln kann. Die Werte für den Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ liegen bei Gasen zwischen 0,2 und 0,6. Für die Adsorption gelöster fester Stoffe ist die „Adsorptionsisotherme“ $\frac{x}{m} = a . c^{\frac{1}{n}}$ ohne weiteres benützbar. $\frac{x}{m}$ ist stets als die auf die Mengeneinheit des Adsorbens adsorbierte Menge des gelösten Stoffes zu betrachten.



Kurve 1.

Bei Benützung der logarithmierten Gleichung lassen sich Adsorptionsexponent und die Konstante a in jedem Falle ermitteln. $\frac{1}{n}$ schwankt innerhalb nicht zu weiter Grenzen (0,11 und 0,52). c ist in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, $\frac{x}{m}$ in $\frac{\text{Millimole}}{\text{Gramm des Adsorbens}}$ anzugeben. Durch diese hier nur kurz angedeuteten Beziehungen wurde die Adsorption durch FREUNDLICH mit Sicherheit als eine Oberflächenspannungserscheinung erwiesen.

CHRISTOW (2) konnte zeigen, daß selbst in Versuchen mit Gasadsorption durch ein Medium mit geringer Oberflächenspannung wie Äther, die Adsorptionserscheinungen viel intensiver sind.

Nach WO. OSTWALD und nach LOTTERMOSER (3) gehorchen die Adsorptionserscheinungen auch in jenen Fällen, wo das Adsorbens flüssig ist (Hydrosole), denselben Gesetzen, was für die Physiologie von größter Bedeutung ist. Sehr sorgfältige Arbeiten von SCHMIDT (4) haben in

1) WO. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem., *II*, (3), 232 (1906). — 2) A. CHRISTOW, Ztsch. physik. Chem., *79*, 456 (1912). — 3) WO. OSTWALD, Van Bemmelens Festschr., p. 267 (1911). A. LOTTERMOSER, Ztsch. Elektrochem., *17*, 806 (1911). — 4) C. G. SCHMIDT, Ztsch. physik. Chem., *74*, 689 (1910); *77*, 641 (1911); *78*, 667 (1912).

neuester Zeit im wesentlichen die ältere Exponentialformel für die Adsorption als brauchbar erwiesen, doch gelang es diesem Forscher, eine neue Adsorptionsisotherme zu finden, welche den Anforderungen in noch besserem Maße gerecht wird. In der Formel:

$$\ln \frac{S}{S-x} - A x = C\left(\frac{a}{v}\right)$$

ist S das Maximum der Adsorption, x die adsorbierte Menge, A und C sind Konstanten, von der Menge des Adsorbens abhängig, a die Gesamtmenge der gelösten Substanz, v das Volumen; die Menge des Adsorbens ist dabei als konstant angesehen. Nach GEORGIEVICS (1) entspricht wohl die Exponentialformel auf der Höhe des Adsorptionsvorganges, doch treten im Beginne Werte für den Exponenten $\frac{1}{n}$ auf, welche sich stark 1 nähern, so daß in diesem Stadium Lösungsvorgänge nicht ausgeschlossen sind.

Es ist von nicht zu unterschätzender Bedeutung, daß die Natur des festen Adsorbens nur ganz wenig den Grad der Adsorbierbarkeit der gelösten Stoffe modifiziert. So gelten für Zuckerpulver, Kalkcarbonat, Kohle ziemlich dieselben Reihenfolgen der verschiedenen adsorbierbaren Stoffe (2).

Wegen der Oberflächenzunahme mit sinkender Korngröße und weiter mit zunehmendem Dispersitätsgrad des Adsorbens muß natürlich die Schnelligkeit der Adsorptionsvorgänge gleichzeitig steigen; doch scheint sich der Grenzzustand dabei nicht zu ändern (3).

So hat TSWETT die Trennung der Chromatophorenfarbstoffe sehr gut mittels Adsorptionsanalyse erreicht, und GRÜSS mit Erfolg die „Kapillarisation" durch Filterpapier zur Scheidung von Enzymwirkungen benützt (4).

Die Adsorption aus Lösungsgemischen läßt sich bis zu einem gewissen Grade gut als Hilfsmittel zur analytischen Trennung von Substanzen (Farbstoffen, Enzymen) benützen. FREUNDLICH hat theoretisch den Satz abgeleitet, daß solche Lösungsmittel, in welchen andere Stoffe stark adsorbiert werden, selbst nur schwach adsorbiert werden, wenn sie selbst mit anderen Flüssigkeiten gemischt werden. Daher geben jene löslichen Stoffe, welche aus ihrer Lösung stark adsorbiert werden, Lösungsmittel, welche nur schwach adsorbierend wirken.

Praktisch wird für den Vergleich von Adsorptionsvorgängen die Größe $\frac{x}{m}$ in der oben angeführten Bedeutung verwendet. $\frac{1}{n}$ ist relativ wenig veränderlich. α, die eigentliche charakteristische Adsorptionskonstante (= jene von der Gewichtseinheit des Adsorbens adsorbierte Menge, welche mit der Konzentration 1 in der Lösung im Gleichgewicht steht), läßt sich nur durch weitläufige Versuchsreihen eruieren.

---

1) G. v. GEORGIEVICS, Monatsh. Chem., *32*, 1075 (1911); *33*, 45 (1912); Ztsch. Koll.chem., *10*, 31 (1912). — 2) Vgl. die Versuche von TSWETT, Ber. Botan. Ges., *24*, 316, 384 (1906), über Adsorption von Chromatophorenfarbstoffen. H. WISLICENUS, Verhandl. Ges. dtsch. Naturf. Dresden 1907, *II*, I, 94 (1908). H. EULER u. BETH AF UGGLAS, Arkiv f. Kemi, *3*, Nr. 34 (1910). — 3) Vgl. K. ESTRUP u. ANDERSEN, Ztsch. Koll.chem., *10*, 161 (1912). GURWITSCH, Ebenda, *11*, 17 (1912). — 4) Methodik: V. GRAFE, Abderhaldens Hdb. biochem. Arb.meth., *6*, 100 (1912). J. GRÜSS, Ebenda, p. 239.

Für Tierkohle als Adsorbens und Wasser als Lösungsmittel findet man schwache Adsorption für inorganische Salze, Säuren und Basen und stark hydroxylhaltige organische Verbindungen (Glycerin, Zucker). Stark absorbiert werden die Halogene, die meisten organischen Verbindungen und darunter wieder am meisten aromatische Stoffe, hochmolekulare Farbstoffe, Alkaloide, Eiweiß usw. Im Einklange mit den angeführten theoretischen Beziehungen adsorbiert Tierkohle aus organischen Lösungsmitteln nur wenig. Die eben angeführten Erfahrungen beweisen ferner, daß Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers stark herabsetzen, in der Regel auch stark adsorbiert werden. Doch werden Citronensäure, Benzoësäure, Salicylsäure und einige andere Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers nur sehr wenig ändern, ebenfalls stark adsorbiert (1). Stärkelösung adsorbiert inorganische Salze und Säuren sehr wenig oder gar nicht, hingegen (mit Ausnahme von NH_3) sehr stark wasserlösliche Alkalien (2). Durch die Beobachtung der Adsorptionskurven für Säuren oder Basen, deren Ionen leicht nachgewiesen werden können, läßt sich die Reinheit des Adsorbens kontrollieren (3). Wenn mehrere adsorbierbare Stoffe gleichzeitig zugegen sind, so addieren sich deren Adsorptionsbeträge nicht einfach. So werden Bernsteinsäure und Oxalsäure aus einer Mischlösung schwächer adsorbiert, als wenn jede Säure für sich vorhanden ist.

Das elektrische Verhalten von Adsorbens und gelösten Teilchen kann oft sehr starken Einfluß auf den Adsorptionseffekt haben. MICHAELIS fand, daß elektronegative Kaolinsuspension in Wasser nur basische oder amphotere (also elektropositive) Farbstoffe adsorbiert. Dasselbe Verhalten zeigt die lebende Plasmahaut gegen Farbstoffe. Hingegen werden durch elektropositive Suspensionen von $Al(HO)_3$ in Wasser die sauren (elektronegativen) Farbstoffe adsorbiert. Bei Hydrosolen, welche leicht den Sinn der Ladung durch Zusatz von OH'-Ionen oder $H^{\cdot}$-Ionen wechseln, wie Eiweiß, werden daher auch die Adsorptionseffekte durch solche Zusätze entsprechend beeinflußt werden müssen. Übrigens wirken die Metallkationen, besonders die mehrwertigen, wie $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ sehr stark auf die Adsorption durch elektronegative Adsorbentien wie Tierfasern, worauf ja die Anwendung solcher Stoffe als Beizmittel in der Färberei mitberuht (4).

Bei der Adsorption von Neutralsalzen, die allerdings quantitativ meist nur gering ist, kann interessanterweise eine Spaltung in Säure und Base erfolgen. So hat VAN BEMMELEN (5) gezeigt, daß Manganoxydulhydrat $Mn(OH)_2$ aus einer Lösung von Kaliumsulfat offenbar Kali stärker adsorbiert, weil in der Lösung sich sodann neben K_2SO_4 freie Schwefelsäure findet. Für die Physiologen besonders interessant sind die Arbeiten von BAUMANN und GULLY (6) über die Salzadsorption durch die Zellmembranen der Torfmoose. Bei diesen Adsorptionsvorgängen

---

1) Für solche Fälle, wie für die immerhin nicht zu vernachlässigende Adsorption von Zucker durch Kohle darf man vielleicht erwägen, ob diese Stoffe nicht durch eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung Kohle-Lösung wirken. Vgl. P. RONA u. L. MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *16*, 489 (1909). G. WIEGNER u. FR. BURMEISTER, Koll. Ztsch., *8*, 126 (1911). — 2) A. RAKOWSKI, Ztsch. Koll.chem., *11*, 51 (1912). Vgl. auch M. SAMEC, Koll.chem. Beihefte, *3*, 123 (1911), über Lösungsquellung der Stärke in Gegenwart von Krystalloiden. — 3) K. ESTRUP, Chem. Zentr. (1912), *II*, 2007. — 4) Hierzu auch N. SAHLBOM, Koll.chem. Beihefte, *2*, 79 (1910). — 5) VAN BEMMELEN, Journ. prakt. Chem., *23*, 342 (1881). — 6) A. BAUMANN u. EUG. GULLY, Untersuch. üb. d. Humussäuren II. Heft 4 der Mitteil. d. Kgl. Bayr. Moorkulturanstalt (1910).

wird regelmäßig eine kleine Menge freier Säure durch Mehradsorption des Kations gebildet. Dabei tritt auch die mehrfach besprochene Beziehung zutage, daß hinsichtlich der Wirkung die HOFMEISTERsche Anionenreihe sich herausfinden läßt, und daß die mehrwertigen Metallionen stärker adsorbiert werden als die einwertigen. Dadurch kann bis zu einem gewissen Grade das Vorhandensein von freien organischen Säuren in Pflanzenmaterialien, die Kolloide enthalten, vorgetäuscht werden. Es sind also die Adsorptionskoëffizienten der Salzionen meist verschieden. Da die Kationenadsorption durch OH-Ionen begünstigt und durch H'-Ionen verringert wird, so spielen wahrscheinlich elektrische Vorgänge hierbei eine wesentliche Rolle (1). Die Abhängigkeit der Adsorption aus Lösungen von der Temperatur ist nur geringfügig und hat praktisch bisher noch keine Bedeutung gewonnen.

Die Herstellung des Gleichgewichtszustandes bei Adsorptionsvorgängen geschieht, falls die Lösungen nicht zu stark verdünnt sind und genügende Mengen des Adsorbens zu Gebote stehen, sehr rasch; ebenso die Herstellung der Lösung, wenn die Adsorptionsverbindung aufgehoben wird. Sorgt man aber dafür, daß der Vorgang sich genügend langsam abspielt, so kann man, wie in so vielen anderen Fällen, den Prozeß durch eine logarithmische Kurve wiedergeben; zuerst geht der Prozeß mit relativ großer Geschwindigkeit vor sich, die sich später allmählich vermindert.

Die schließliche Verteilung des gelösten Stoffes auf Adsorbens und Lösungsmittel hängt sehr von der anfänglichen Konzentration ab. Aus sehr verdünnten Lösungen wird relativ sehr viel adsorbiert, aus konzentrierter aber verhältnismäßig wenig, so daß die prozentische Verarmung des Lösungsmittels an gelöster Substanz bei sehr verdünnten Lösungen gegenüber der Anfangskonzentration sehr bedeutend ist.

FREUNDLICH hat in einer Reihe von Arbeiten (2) die gegenwärtigen Kenntnisse von den Adsorptionsvorgängen dahin zusammengefaßt, daß es sich wesentlich um eine Oberflächenverdichtung und deren Konsequenzen handle. Naturgemäß werden durch die höhere Konzentration an den Grenzflächen chemische Reaktionen sehr unterstützt werden, so daß es sehr schwierig wird, die Gebiete der chemischen Reaktionen und der Adsorptionsphänomene auseinander zu halten.

Für die Kolloidchemie, die es ja vorwiegend mit Oberflächenwirkungen zu tun hat, hat die Lehre von den Adsorptionserscheinungen eine außerordentlich große Bedeutung gewonnen. Die Ausflockung von Suspensoiden durch Elektrolyte ist, wie FREUNDLICH (3) ausgeführt hat, am besten als, Adsorptionsphänomen zu deuten, ebenso die Wirkung der Schutzkolloide, welche auf der Bildung von Adsorptionshüllen um die Kolloidteilchen

---

1) H. LACHS u. L. MICHAELIS, Ztsch. Elektrochem., *17*, 917 (1911). H. LLOYD, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1213 (1911). — 2) Vgl. FREUNDLICH, Ztsch. angewandt. Chem., *20*, 749 (1907); Koll. Ztsch. *1*, 321 (1907); Ztsch. physik. Chem., *57*, 385 (1907); *61*, 241 (1907); Koll. Ztsch., *3*, 212 (1908); Capillarchemie (1909), p. 281. Die chemische Theorie der Adsorption u. a. vertreten von T. BR. ROBERTSON, Koll. Ztsch., *3*, 49 (1908). Vgl. auch O. M. DAVIS, Journ. Chem. Soc., *91*, 1666 (1907). M. W. TRAVERS, Ztsch. physik. Chem., *61*, 241 (1907). W. M. BAYLISS, Proceed. Roy. Soc. Lond. B, *84*, 81 (1911). — 3) H. FREUNDLICH, Ztsch. physik. Chem., *73*, 385 (1910); Ztsch. Koll.chem., *7*, 193 (1910. H. MORAWITZ, Koll.chem. Beihefte, *1*, 301 (1910). W. M. BAYLISS, Biochem. Journ., *1*, 175 (1906). W. PAULI u. HANDOVSKY, Hofmeisters Beitr., *11*, 415 (1908. L. MICHAELIS u. P. RONA, Biochem. Ztsch. *25*, 359 (1910).

beruht. Ebenso wissen wir seit HOFMEISTERs Arbeiten, daß bei quellender Gelatine Adsorption gelöster Stoffe zu beobachten ist. Für die Lehre von der Färbung, die ja für den Physiologen nicht wenig aktuelles Interesse darbietet, ist die Adsorption als Ursache des Färbungsprozesses endlich ebenso von größter Bedeutung. Sicher ist es, daß bloße Adsorptionserscheinungen vollkommen echte Färbungen bedingen können, wenngleich natürlich in speziellen Fällen auch andere Faktoren als Ursachen des Festhaltens von Farbstoffen mit zu berücksichtigen sind (1).

Auf die Bestimmung einer adsorbierten Farbstoffmenge durch Kolloide kann man Methoden zur quantitativen Feststellung der vorhandenen adsorbierenden Kolloide begründen, z. B. in Ackererde (2). Geruchstoffe lassen sich durch manche Kolloide, besonders Kaolin, außerordentlich stark aufspeichern (3).

§ 4.

Protoplasmastrukturen und ihre biochemische Bedeutung.

In Pflanzenzellen läßt das Protoplasma, sobald die Zelle ihre Jugendstadien überschritten hat, zwei Schichten unterscheiden; eine innere, anscheinend durch feine Körnchen getrübte voluminöse Schicht, Endoplasma, für welche NÄGELI (4) die Bezeichnung „Polioplasma" vorgeschlagen hat, und eine dünne, der Zellwand anliegende homogen erscheinende Schicht, Ektoplasma, welche gewöhnlich nach PFEFFERS (5) Vorgange als „Hyaloplasma" oder Hautschicht bezeichnet wird. NÄGELI sowie PFEFFER (6) hatten das trübe Aussehen des Polioplasma auf Suspension äußerst zahlreicher winziger Vakuolen und auch fester Partikel zurückgeführt. Den Gedanken, das Protoplasma als eine Emulsion von mehr oder weniger leichtflüssiger Konsistenz zu betrachten, hat späterhin besonders BERTHOLD (7) gründlich bearbeitet; auch die Ausführungen von SCHWARZ (8) gingen von dem Standpunkte aus, daß es sich im Plasma um eine Emulsion oder Mischung handle. Die Bedeutung trennender Membranen, welche in schaumartigen Emulsionen vorhanden sein müssen, hat BERTHOLD auf Grund der von PFEFFER gewonnenen Anschauungen gleichfalls berücksichtigt.

Etwa von 1880 an finden wir bei einer ganzen Reihe von Forschern [HANSTEIN, SCHMITZ, FROMMANN, REINKE, STRASBURGER (9)] Annähe-

1) Vgl. W. BILTZ, Ber. Chem. Ges., *38*, 2963 (1905); Chem. Zentr. (1905), *II*, 524. G. v. GEORGIEVICS, Monatsh. Chem., *15*, 705 (1894); *16*, 345 (1895). FREUNDLICH, Kapillarchemie, p. 530 (1909). H. FISCHER, Ztsch. physik. Chem., *63*, 480 (1908). A. J. PEROLD, Lieb. Ann., *345*, 288 (1906). W. SUIDA, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 174 (1906). G. v. GEORGIEVICS, Ztsch. Koll.chem., *10*, 31 (1912). SCHAPOSCHNIKOW, Chem. Zentr. (1912), *I*, 861. R. HALLER, Ztsch. Koll.chem., *11*, 110 (1912). Farbstoffadsorption: L. VIGNON, Compt. rend., *151*, 673 (1910). — 2) P. ROHLAND, Landw. Jahrb., *42*, 329 (1912). — 3) ROHLAND, Biochem. Ztsch., *46*, 170 (1912). — 4) NÄGELI, Theorie der Gärung, p. 154 (1879). — 5) PFEFFER, Osmotische Untersuchungen, p. 123 (1877). — 6) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 1. Aufl., *I*, 32 (1881). — 7) G. BERTHOLD, Protoplasmamechanik, p. 64 (1886). — 8) F. SCHWARZ, Morphol. u. chem. Zusammensetzung des Protoplasmas (1887). Cohns Beitr. z. Biol. d. Pfl., *5*. — 9) J. v. HANSTEIN, Das Protoplasma als Träger d. Lebensverrichtungen, p. 38 (1880); Botan. Abhandl., *4*, II, 9 (1880). SCHMITZ, Sitz.ber. Niederrhein. Ges. (1880). C. FROMMANN, Beobacht. üb. Strukt. u. Bewegungserschein. d. Protoplasma (1880). C. HEITZMANN, Mikroskop. Unters. d. Tierkörp. (1883). J. REINKE, Unters. a. d. botan. Inst. (Göttingen 1881); vereinzelte Andeutungen in ähnlichem Sinne schon bei älteren Forschern (MOHL, BRÜCKE). W. FLEMMING (Zellsubstanz, Kern u. Zellteilung [1882]) hatte die Existenz fädiger Elemente ohne netzförmigen Zusammenhang angenommen; vgl. auch WALDEYER, Deutsch. med. Wochschr. (1895), Nr. 43/44.

rungen an die Meinung, daß das Protoplasma aus einer netzartigen Gerüstsubstanz, mit einer flüssigen Füllmasse („Enchylema" HANSTEINS) bestehe.

Für diese beiden Bestandteile sind in der Folge die verschiedensten Benennungen eingeführt worden. Das Gerüstwerk wurde als Filarmasse, Mitom, Spongioplasma, Reticulum bezeichnet, die Füllmasse als Interfilarmasse, Paramitom, Plasmochym usw. Daß faserige Strukturen mindestens im Plasma mancher Tierzellen sicher vorkommen, steht wohl außer Zweifel (1). Von derartigen Strukturen mögen sich phylogenetisch die Muskelfasern ableiten lassen. Kontraktile Plasmaelemente sind aber von Pflanzen bisher noch nicht bekannt geworden. Die faserigen Strukturen, welche von NEMEC (2) in den Pleromzellen von Wurzelspitzen beobachtet wurden und die von ihm mit der Reizfortpflanzung in Zusammenhang gebracht worden waren, sind in ihrer Bedeutung bisher noch kaum sicher erkannt worden.

Eine größere wissenschaftliche Rolle spielt die Netzstruktur des Plasmas erst seit den ausgedehnten und genauen Forschungen BÜTSCHLIS, welcher als der Begründer der Lehre vom netzwabigen Bau des Plasmas anzusehen ist (3), und auch eingehende Studien über den wabigen Charakter von Kolloidstrukturen angestellt hat. Selbst bei voller Würdigung der von der Kritik (4) beigebrachten Gesichtspunkte darf man die Wabenstruktur für eine Reihe von lebenden Objekten als nachgewiesen betrachten. Derartige Fälle haben außer BÜTSCHLI auch andere Forscher [E. CRATO (5)] beschrieben. Die grobschaumigen Veränderungen, wie sie sich an absterbendem Plasma nicht selten einstellen (6), haben jedoch mit der Wabenstrukturhypothese nichts zu schaffen. HOFMEISTER (7) hat biochemische Tatsachen zusammengestellt, welche das Bestehen zahlreicher kolloider Scheidewände im Plasma, d. h. schaumartige Strukturen, sehr wahrscheinlich machen. L. RHUMBLER (8) hat sehr ausführlich nachzuweisen gesucht, daß die Annahme einer alveolären Struktur im Protoplasma, d. h. einer Wabenstruktur oder „Schaummischung" am besten den am lebenden Zellinhalte zu beobachtenden Tatsachen entspricht (9).

---

1) Über Plasmastrukturen vgl. W. BIEDERMANN, Ergebn. d. Physiologie (Spiro-Asher), *8*, 26 (1909). — 2) B. NEMEC, Reizleitung u. die reizleit. Strukturen b. Pfl. (Jena 1901). G. HABERLANDT, Ber. Botan. Ges., *19*, 569 (1901). — 3) O. BÜTSCHLI, Verhandl. nat.-med. Ver. Heidelberg, N. F., *4*, III, 423, 441 (1889); Mikroskop. Schäume (Leipzig 1892); Bau der Bakterien (Leipzig 1890); Weitere Ausführ. üb. d. Bau d. Cyanophyceen (Leipzig 1896); Herstellung künstl. Stärke: Botan. Zentr., *68*, 213 (1896); auch A. ZIMMERMANNs Sammelref., Beiheft bot. Zentr., *3*, 211 (1893). BÜTSCHLI, Untersuch üb. Strukturen usw. (Leipzig 1898); Arch. f. Entwicklungsmech., *11*, 499 (1901); Sitz.ber. München. Ak., *33*, 215 (1903). — 4) Besonders A. FISCHER, Fixierung, Färbung u. Bau des Protoplasmas (Jena 1899) und Arch. f. Entwicklungsmechanik, *13*, I u. II (1901). — 5) E. CRATO, Cohns Beitr. z. Biol., *7*, III, 407 (1896); Botan. Ztg. (1893), *1*, 157 (für Braunalgen, Cladophora); Ber. Botan. Ges., *10*, 451 (1892). — 6) Vgl. z. B. A. DEGEN, Botan. Ztg. (1905), *1*, 202. — 7) F. HOFMEISTER, Die chem. Organisat. d. Zelle (Braunschweig 1901); auch W. OSTWALD sieht solche Auffassungen vom allgemein-chemischen Standpunkte aus als begründet an, z. B. Ztsch. physikal. Chem., *28*, 574 (1899). — 8) L. RHUMBLER, Verworns Ztsch. f. allg. Physiol., *1*, III u. IV, 279 (1902); *2*, 183 (1902). — 9) Über verschiedene Streitpunkte auf diesem Gebiete: K. PURIEWITSCH, Ber. Botan. Ges., *15*, 239 (1897). A. MEYER, Botan. Ztg. (1896), Abt. II, p. 328. P. KLEMM, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 685 (1895); auch W. PAULI, Naturwiss. Rdsch. (1902), p. 313. W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl. *II*, 714 ff. (1904).

Ich halte es jedoch trotzdem für korrekter wegen des ausgesprochen flüssigen Charakters der Plasmakolloide von einem emulsionsartigen Aufbau des Protoplasmas zu sprechen. Nicht alle Teile des Protoplasten dürften die gleiche Struktur besitzen; insbesondere werden die peripheren Plasmaschichten häufig, besonders bei Plasmodien und Protozoen, anders gebaut sein als das flüssige Plasma des Zellinnern (1).

Es wurde bereits erwähnt, daß mit Hilfe des Ultramikroskopes im lebenden Plasma distinkte Teilchen nachzuweisen sind, welche mindestens in so großer Zahl im gewöhnlichen Mikroskop nicht sichtbar sind („Ultramikronen" (2). Ihre Bedeutung ist noch nicht klar gestellt worden. BROWNsche Bewegung konnte ich an den Teilchen im unversehrten Zellplasma nie unterscheiden, in der Literatur sind jedoch gegenteilige Angaben vorhanden (3).

Zwischen der Annahme von emulsionsartigen Strukturen und der Wabennetztheorie besteht in vieler Hinsicht nur eine graduelle Differenz. Für die Art des Zustandekommens von trennenden Oberflächenhäutchen haben die eingehenden Untersuchungen von ZANGGER und RAMSDEN (4) zahlreiche Aufklärungen erbracht.

Die von ALTMANN (5) vertretene „Granulatheorie" geht von Voraussetzungen aus, welche einer exakten biochemischen Bearbeitung unzugänglich sind und entzieht sich daher an dieser Stelle weiteren Erörterungen.

In dem zitierten Vortrage HOFMEISTERS findet man ausgeführt, wie die vielen kolloidalen Trennungsmembranen im Protoplasma für die Separation der zahlreichen gleichzeitig in der Zelle nebeneinander verlaufenden chemischen Vorgänge als zweckentsprechende Einrichtung fungieren. So stößt es denn auf keine Schwierigkeit, auch dort, wo wir im Protoplasma keine gesonderten Organe durch mikroskopische Beobachtung erkennen können, wie sie z. B. Chromatophoren, Elaioplasten, Zellkern, Tonoplasten darstellen, spezifisch wirkende Apparate, die unserem direkten Nachweise nicht zugänglich sind, anzunehmen. Anscheinend gleich aussehende Plasmateile mögen im Dienste der Zelle höchst verschiedenen Aufgaben dienen und ganz ungleiche Verrichtungen haben. So mögen die Chromosomen des sich teilenden Zellkernes, welchen BOVERI (6) und andere Forscher die Bedeutung von individualisierten Zellbestandteilen zuschreiben, mit ungleichen Funktionen in irgendeiner Richtung betraut sein. Wir kommen also auch vom biochemischen Standpunkte zur Einsicht, daß das Protoplasma der Zelle eine hochdifferenzierte chemische Organisation besitzt und nicht in allen Teilen gleichwertig ist: die hypothetischen Elementarorgane des Plasmas, „Pangene", „Biogene", „Biophoren", „Plasomen" oder wie immer sie genannt werden, stellen auch für die Biochemie keine gleichwertigen Gebilde dar (7).

---

1) Vgl. W. LEPESCHKIN, Ber. Bot. Ges., *29*, 181 (1911). — 2) N. GAIDUKOV, Ber. Botan. Ges. (1906), p. 192. Dunkelfeldbeleucht. u. Ultramikroskopie in Biologie u. Mediz. (Jena 1910). — 3) Z. B. J. CHIFFLOT u. CL. GAUTIER, Journ. de Botan., *19*, 40 (1905). S. R. PRICE, Proc. Cambridge, Phil. Soc., *16*, Pt 6, 481 (1912). — 4) H. ZANGGER, Vierteljahrsschr. d. Nat.forsch. Ges. Zürich, *51*, 432 (1906); *52*, 500 (1907). Ergebn. d. Physiol., *7*, 99 (1908). C. L. ALSBERG, Science, *34*, 97 (1911). W. RAMSDEN, Ztsch. physik. Chem., *47*, 336 (1904); Proceed. Roy. Soc., *72*, 156 (1903). — 5) R. ALTMANN, Die Elementarorganismen (1890); hierzu bes. A. FISCHER, Fixierung usw., p. 295 (1899). — 6) BOVERI, Chromat. Substanz d. Zellkerns, p. 9 (1904). O. ROSENBERG, Flora (1904), p. 251. — 7) Über die jetzt von den meisten hervorragenden Forschern angenommenen Organelemente des Plasmas vgl. PFEFFER, Physiologie, *I*, 2. Aufl., 41 (1897). Übrigens äußert sich schon 1861 E. BRÜCKE (Die Elementarorganismen, Sitz.ber. Wien. Ak., *44*, 385) wie folgt: „Ich kann mir

Daß zwischen vorübergehend sich bildenden Kolloidstrukturen und den hierdurch ermöglichten chemischen Leistungen und zeitlebens dauernd erhaltenen Kolloidstrukturen der Zelle alle möglichen Übergänge realisierbar sind, mag noch anschließend hervorgehoben werden. Insofern werden ausschließende Gegensätze zwischen mehr morphologischen und mehr chemischen Erklärungsversuchen, wie sie z. B. bezüglich der Befruchtungsvorgänge geäußert wurden, sich in Wirklichkeit vielleicht weniger schroff entgegenstehen, als es derzeit den Anschein hat.

Schon Brücke (l. c.) äußerte sich über den „Aggregatzustand" des Plasmas 1861 treffend: „Für uns ist der Zelleninhalt ein komplizierter Aufbau aus festen und flüssigen Teilen. Wenn man uns fragt, ob wir den Zelleninhalt nicht als Flüssigkeit anerkennen, glauben, daß er fest sei; so antworten wir: Nein, und wenn wir gefragt werden, ob er denn doch flüssig sei, so antworten wir wieder: Nein. Die Bezeichnungen fest und flüssig, wie sie in der Physik Geltung haben, finden auf die Gebilde, mit denen wir es hier zu tun haben, in ihrer Gesamtheit keine Anwendung." Nägeli und Schwendener (1) gebrauchen für das Protoplasma das Beiwort „halbflüssig"; sie betonen als wesentlich für seine Organisation einen bestimmten Wassergehalt, was für den halbflüssigen Gummischleim nicht zutreffe. Später haben sich Velten und Berthold (2) mit dem Aggregatzustande des Protoplasmas beschäftigt, sodann besonders Pfeffer, Jensen, Schenck und Rhumbler (3). In der Arbeit des letztgenannten Autors findet man die Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Anwendung der Begriffe „fest", „flüssig" auf die kolloiden Gebilde des lebenden Plasmas, sowie die Eigenschaften, welche das Protoplasma mit Flüssigkeiten teilt, ausführlich abgehandelt. Auch die Erscheinungen der Verschiebbarkeit der Teilchen bei der Plasmaströmung (4), auf die hier nicht weiter einzugehen ist, finden sich bei Rhumbler berücksichtigt.

So interessant die manchmal frappante Ähnlichkeit zwischen Protoplasmaströmung in lebenden Zellen oder amöboider Zellbewegung mit den experimentell bei inorganischen Emulsionen, Quecksilbertropfen usw. hervorzubringenden Erscheinungen ist, so müssen wir uns doch hüten, für die komplizierten Phänomene im Plasmakörper mit ihrer tausendfachen Abhängigkeit von anderen Vorgängen in der Zelle ebenfalls derartige relativ einfache Verhältnisse als parallele Vorkommnisse zu betrachten. Dieselben Bedenken gelten auch für die vielen sinnreichen und schönen Versuche, mit welchen Bütschli und andere Forscher die Erscheinungen der

---

auch nicht wohl denken, daß irgendein Mikrograph im Ernste glaube, unsere mikroskopischen Bilder gäben eine auch nur annähernd vollständige Übersicht über den Bau der Zellen, und wenn gesagt wird: die Zellmembran ist strukturlos, das Protoplasma ist eine homogene Masse usw., so soll dies wohl nichts anderes heißen als: die Zellmembran erscheint uns strukturlos, das Protoplasma erscheint uns als eine homogene Masse."

1) Nägeli u. Schwendener, Das Mikroskop, 2. Aufl., p. 548 (1877). — 2) W. Velten, Wien. Ak., *73*, 138 (1876). G. Berthold, Protoplasmamechanik (1886). W. Pfeffer, Plasmahaut und Vakuolen, p. 253 (1890); Pflanzenphysiol., *I*, 2. Aufl., 38 (1897). — 3) P. Jensen, Pflüg. Arch., *80*, 176 (1900); *83*, 172 (1901). F. Schenck, Pflüg. Arch., *81*, 584 (1901). L. Rhumbler, Ztsch. f. allg. Phys., *1*, 279; *2*, 183 (1902). — 4) Bezüglich Plasmaströmung: H. de Vries, Botan. Ztg. (1885), p 1. F. Kienitz-Gerloff, Botan. Ztg. (1893), *1*, 36; Hemmungen derselben: G. Lopriore, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 531 (1895). Ihre mutmaßliche Bedeutung für den Chemismus der Pflanze als Mittel zur Stoffmischung hat zuerst W. Pfeffer hervorgehoben. Die letzten umfassenden Untersuchungen über Plasmaströmung stammen von Ewart, Protoplasmic streamings in plants (1903).

Karyokinese, Centrosphärenbildung u. a. m. nachzuahmen suchten (1). Wenn auch z. B. das Zellnetz äußerlich den Gesetzen der bekannten Gleichgewichtsfiguren von Flüssigkeitshäutchen zu gehorchen scheint, so ist es doch auf einem Wege zustande gekommen, welcher uns gänzlich unbestimmbar ist, wenn wir nicht die ganze Geschichte und physikalische Natur des lebenden Protoplasma kennen (2). Der Gedanke ist aber nicht abzuweisen, daß die einfachen physikalischen Modellvorgänge wenigstens in phylogenetischer Hinsicht mit den Prozessen im lebenden Protoplasma zusammenhängen dürften.

Plasmastrukturen und Diosmose. Es ist bekannt, daß gerade die Eigenschaften von quellbaren tierischen Membranen die Kenntnis von dem physikalischen Zustande gelöster Stoffe durch die Aufdeckung der diosmotischen Erscheinungen vermittelten, und schon ältere Forscher (3) schrieben der Natur dieser wirksamen diosmotischen Membranen eine hohe Bedeutung für die Vorgänge der Diosmose zu. Nachdem es PFEFFER in genialer Weise gelungen war, die osmotischen Trennungsmembranen tierischer oder pflanzlicher Herkunft, durch inorganische Häutchen aus Ferrocyankupfer, Biskuittonzellen eingelagert, zu ersetzen, welche noch vollkommenere Ergebnisse lieferten, konnte VAN 'T HOFF seine berühmt gewordene Lösungstheorie, welche die kinetische Gastheorie auf den Bewegungszustand der Teilchen in Flüssigkeiten gelöster Stoffe überträgt, auf einer klaren experimentell gewonnenen Basis aufbauen, so daß wir heute den „Osmotischen Druck" als eine Grundeigenschaft von Lösungen betrachten. Wenn wir auch die Existenz des osmotischen Druckes nur mittels des bei der osmotischen Trennung durch Membranen entwickelten hydrostatischen Druckes direkt beweisen können, so werden wir doch trotz mancher Angriffe, welche die Theorie des osmotischen Druckes von VAN 'T HOFF in neuerer Zeit erfahren hat (4), an der VAN 'T HOFFschen Formulierung festzuhalten haben.

---

1) Hierzu A. Fischer, Fixierung usw. des Protoplasma, p. 202 (1899). G. QUINCKE, Ann. d. Phys. (4), *7*, 701 (1902), konnte an Schäumen selbst positiven Heliotropismus auffinden. Ferner J. BERNSTEIN, Die Kräfte d. Beweg. in der leb. Substanz (1902). St. LEDUC, Das Leben in seinem physikal. chemisch. Zusammenhang. Deutsche Übersetzung (Halle 1912). R. E. LIESEGANG, Arch. Entwickl.mech.. *33*, 328 (1911); *34*, 452 (1812). — 2) PFEFFER, Plasmahaut u. Vakuolen, p. 273 (1890). — 3) Vgl. CH. MATTEUCCI u. A. CIMA, Ann. de Chim. et Phys. (3), *13*, 63 (1845). — 4) L. KAHLENBERG, Journ. Physic. Chem., *10*, 141 (1907); *13*, 93 (1909), legt den Schwerpunkt bei den osmotischen Erscheinungen auf die chemischen Affinitäten zur Membran. Vgl. auch WO. OSTWALD, Kolloidchemie, 2. Aufl. (1911). H. E. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc. Lond., A. *78*, 264 (1906); B. *81*, 94 (1909), berücksichtigt die Affinität zum Lösungsmittel. J. TRAUBE, Ber. physik. Ges. (1904), p. 326; (1908), p. 880. Pflüg. Arch., *105*, 541 (1904); *123*, 419 (1908); *140*, 109 (1911). Ber. chem. Ges., *42*, 86 (1909). Biochem. Ztsch., *24*, 323 (1910), sieht nicht allein die Zahl der gelösten Teilchen, sondern auch den „Haftdruck" zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz als maßgebenden Faktor bei dem Zustandekommen des osmotischen Druckes an. FR. BUBANOVIC, Pflüg. Arch., *146*, 483 (1912). Zugunsten der Gasgesetztheorie sprachen sich aus E. COHEN, Chem. Weekbl., *3*, 290 (1906). H. N. MORSE, FRAZER u. KENNON, Amer. Chem. Journ., *36*, 39 (1907). E. COHEN u. J. W. COMMELIN, Ztsch. physik. Chem., *64*, 1 (1908). P. GIRARD u. V. HENRI, Compt. rend., *153*, 946 (1911). J. WALKER, Addr. Brit. Assoc. (Portsmouth) 1911. P. WALDEN, Die Lösungstheorien (Stuttgart 1910). Durch die Beobachtungen der Scintillationen an radioaktiven Lösungen von Poloniumchlorid stellte SVEDBERG, Ztsch. physik. Chem., *74*, 738 (1910), direkt die Giltigkeit des Gasgesetzes für die Bewegungen der Moleküle fest. Historisches: P. WALDEN, Bull. Acad. St. Petersburg (1912), p. 453. HAMBURGER, Arch. Néerland, Sci exact. III, B., *1*, 93 (1912).

So wie innerhalb einer tierischen Blase, welche eine Lösung einschließt, beim Eintauchen der geschlossenen Blase in eine verdünntere Außenlösung durch das reichliche Einströmen von Wasser eine Erhöhung des innen herrschenden Druckes eintritt, so müssen auch die protoplasmatischen Trennungshäutchen in den lebenden Zellen durch ihre Durchlässigkeit für das Lösungsmittel und ihre relative Schwerdurchlässigkeit für die in der Zelle enthaltenen gelösten Stoffe einen Flüssigkeitsdruck in der Zelle erzeugen. Wir können diesen Druck, wie DE VRIES in seinen berühmten plasmolytischen Untersuchungen gezeigt hat, relativ dadurch messen, daß wir jene Konzentration einer Außenlösung ermitteln, welche (vorausgesetzt, daß der gelöste Stoff höchstens in ganz geringer Menge mit dem Wasser in die Zelle eindringt) eben den normalen „Zellturgor“ äquilibriert. Überschreiten wir die „plasmolytische Grenzkonzentration“ ein wenig, so wird der Zelle bereits Wasser entzogen und die Spannung verkleinert sich unter Eintritt der „Plasmolyse“, der Abhebung des Protoplasmaschlauches von der starren Zellhaut (1).

Die Flüssigkeitsspannung in der Zelle ist, wie leicht aus dem großen Gehalte an quellbaren Kolloiden erhellt, nicht allein durch den osmotischen Lösungsdruck, sondern auch durch den Quellungsdruck der Zellkolloide bestimmt, und es ist uns derzeit noch nicht möglich, diese beiden Komponenten exakt in der lebenden Zelle quantitativ aus dem summarischen Resultate zu ermitteln, weil wir sowohl bei den plasmolytischen als auch bei den volumetrischen oder gravimetrischen Bestimmungen des Gleichgewichtes mit einer von außen dargebotenen Lösung (2) immer nur den Totalverlust an Wasser finden. Bei Gewebesäften läßt sich ein Rückschluß auf den osmotischen Wert mittels der kryoskopischen Methodik aus der Gefrierpunktserniedrigung ziehen, fundiert auf den Satz, daß die Herabsetzung des Gefrierpunktes gegenüber dem reinen Lösungsmittel indirekt proportional ist dem Molekulargewicht oder direkt proportional der Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Teilchen der gelösten Substanz. „Isotonische Lösungen“ haben den gleichen Gefrierpunkt. Bei den diosmotischen Vorgängen im lebenden Pflanzengewebe spielt die Zellhaut in der Regel nur eine sehr unbedeutende Rolle in der Entscheidung über Aufnahme, Nichtaufnahme und Abgabe von echt gelösten Stoffen, da sie für wässerige Lösungen im imbibierten Zustande äußerst leicht permeabel ist. Nur Adsorptionsvorgänge kommen bei der Zellwand in Betracht, durch welche Stoffe wohl aus der umgebenden Lösung aufgenommen, aber nicht an das Zellinnere regelmäßig wieder abgegeben werden. Die an der äußeren Oberfläche von Luftorganen ausgebildete Zellwand der Epidermis zeigt bekanntlich nur geringe Durchlässigkeit für wässerige Medien.

Die physiologisch bedeutsamen Trennungsmembranen werden nur vom lebenden Protoplasma formiert, welches an kolloiden Membranbildnern verschiedenster Art sehr reich ist, und voraussichtlich seine membranbildenden Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade auch während des Lebens reversibel quantitativ und qualitativ ändern kann. Nach dem Tode verliert das Protoplasma in höchst charakteristischer Weise seine Eigenschaft als „semipermeable Haut“ und läßt Zellinhalts-

---

1) Nähere Einzelheiten bei der plasmolytischen Abhebung: K. HECHT, Beitr. Biol. d. Pfl., *11*, 137 (1912). — 2) Über die verschiedenen bisher ausgearbeiteten Methoden vgl. z. B. R. HÖBER in Abderhaldens Hdb. d. biochem. Arbeitsmethoden, *III*, 2. Hälfte, 538 (1910).

stoffe ebenso wahllos austreten, als Stoffe von außen nun ohne Unterschied aufgenommen werden. Dies beweist uns der bekannte Versuch, in welchem man Scheiben aus der Wurzel der roten Rübe in Chloroformwasser einlegt, und rasch erfolgenden Farbstoffaustritt feststellt, während in Wasser liegende Wurzelscheiben keine Spur von Farbstoff verlieren (1). Welche Veränderungen hierbei die Plasmahaut erlitten hat (feine Risse?), ist uns derzeit noch nicht bekannt, wenn man auch häufig von Koagulationsvorgängen als hierbei stattfindend spricht (2). Auch die altbekannte Tatsache, daß die abgestorbene Plasmahaut sich durch Farbstofflösungen intensiv tingieren läßt, ist meines Erachtens noch nicht hinreichend experimentell analysiert worden. LEPESCHKIN (3) nimmt an, daß in der lebenden Plasmahaut Lipoproteide vorhanden sind. die mit Eintritt des Todes gespalten werden, worauf das zur Farbstoffspeicherung befähigte Eiweiß frei wird. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß es im Organismus nicht auch außerhalb des lebenden Protoplasmas Membranen gibt, welche charakteristische Semipermeabilität zeigen. In der Tat hat A. J. BROWN (4) gezeigt, daß die Samenhaut des ruhenden Gerstenkornes für Wasser und Jod leicht, für Mineralsäuren und Metallsalze aber nicht durchlässig ist. Die Samenhaut von Triticum ist nach SCHROEDER (5) für wässerige Silbernitratlösung impermeabel, hingegen für $AgNO_3$ in 50%igem Alkohol durchlässig. Es ist sehr möglich, daß diese semipermeablen Eigentümlichkeiten mit einem Gehalt der Samenhaut an gerbstoffartigen Substanzen zusammenhängen (6).

Daß Lösungsaffinitäten und Adsorptionsvorgänge zwischen Membransubstanz und den gelösten Stoffen eine für die Diosmose entscheidende Bedeutung besitzen müssen, braucht auch für die lebende Plasmahaut nicht besonders hervorgehoben zu werden. Es ist jedoch nicht immer leicht, die in erster Linie bedeutsamen Faktoren in einem gegebenen Falle von minder wichtigen zu unterscheiden. NERNST (7) hat schon 1890 durch einen einfachen, leicht auszuführenden Versuch bewiesen, wie man mit Hilfe einer wassergetränkten tierischen Membran in einer mit Benzol gefüllten osmotischen Zelle gegen Äther als Außenflüssigkeit einen namhaften Überdruck durch Osmose erzeugen kann. Die wasserimbibierte Membran, welche die Zelle abschließt, ist wohl für den Äther durchlässig, der in geringer Menge in Wasser löslich ist, nicht aber für Benzol, welches mit Wasser absolut nicht mischbar ist. Infolgedessen dringt wohl Äther von außen herein, es kann aber kein Benzol durch die unter diesen Verhältnissen semipermeable Membran nach außen diosmieren; ein an der osmotischen Zelle angebrachtes Steigrohr zeigt nach kurzer Zeit den durch die Endosmose verursachten Überdruck an. Hier wird also die Semipermeabilität der Membran mit der Löslichkeit der diosmierenden Stoffe in der Trennungsmembran in Zusammenhang gebracht, und man kann in der Tat sagen, daß eine Wasserschichte als trennende Membran dient, welche der kolloiden Tierblase eingelagert ist.

---

1) W. HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 4 (1867). H. DE VRIES, Arch. Néerland, *6*, 117 (1871). Über lebendes und totes Plasma ferner G. GALEOTTI, Ztsch. physik. Chem., *40*, 481 (1902); Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 538 u. 1385. O. LOEW, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7* (1906). V. RUŽICKA, Pflüg. Arch., *107*, 497 (1905). — 2) Über verwandte Probleme handelt W. LEPESCHKIN, Ber. Botan. Ges., *28*, 91, 383 (1910). — 3) W. LEPESCHKIN, Ber. Botan. Ges., *30*, 528 (1912). — 4) A. J. BROWN, Ann. of Botan. (1907), I; Ztsch. ges. Brauwesen, *30*, 385 (1907); Proceed. Roy. Soc. B. *81*, 82 (1909). — 5) H. SCHROEDER, Flora, *102*, 186 (1911). — 6) A. REICHARD, Ztsch. Koll.Chem., *10*, 214 (1912). — 7) W. NERNST, Ztsch. physik. Chem., *6*, 37 (1890). Für Gase: KISTIAKOWSKI, Chem. Zentr. (1899), *I*, 89.

Nach BROWN (1) kann man eine Calciumnitratlösung zwischen Phenol und Wasser auch ohne Einlagerung in eine Membran mit gutem Erfolge als trennende semipermeable Schichte verwenden. In diesen Fällen steht der Anwendung des Gesetzes von der Verteilung einer löslichen Substanz auf zwei gleichzeitig anwesende nicht mischbare Lösungsmittel, wie es zuerst von BERTHELOT und JUNGFLEISCH (2) formuliert worden ist, nichts im Wege. Auch hier ist der „Teilungskoëffizient", d. h. das Verhältnis der gelösten Substanzmenge, in gleichen Raumteilen beider Lösungsmittel unabhängig von den relativen Mengen der letzteren für das Endresultat entscheidend: $C_A/C_B = k$. Für die Diosmose in die lebende Zelle wäre A die Substanz der semipermeablen Plasmahaut als Lösungsmittel, B praktisch stets Wasser, so daß, falls keine anderen Faktoren eingreifen, der Eintritt einer Substanz in die Zelle von dem Grade abhängt, in welchem dieselbe in der Plasmahaut besser löslich ist als in Wasser.

Wenn man in der Folge dem HENRYschen Verteilungssatze als Leitprinzip bei der Diosmose durch die lebende Plasmahaut wohl einseitig eine zu große Bedeutung verliehen hat, so ist dabei nicht zu vergessen, daß es sehr schwierig ist, bei den quellbaren Gelen, aus denen das feste Gerüst der Plasmamembranen besteht, zwischen Lösungsvorgängen und reversiblen Adsorptionsbedingungen eine scharfe Grenze zu ziehen. Diese Differenzierung war bereits in den grundlegenden Arbeiten von F. HOFMEISTER (3) und seinen Schülern PAULI (4) und SPIRO (5) über die Änderung der Durchlässigkeit von Leimplatten, welche in Salzlösungen zur Quellung gebracht sind, gegen Salzlösungen hervorgetreten. Hat eine Leimplatte z. B. in Tartratlösung liegend ihr Maximum an Salzgehalt erreicht, so ist sie in noch konzentrierteren Tartratlösungen für das Tartrat impermeabel. Daß hier (reversible) Adsorptionsvorgänge im Spiele sind, ist wohl daraus zu folgern, daß die Salzkapazität der Leimplatten für verschiedene Salze Differenzen aufweist, welche der bereits vielfach erwähnten „lyotropen Anionenreihe" entsprechen. Ist der Adsorptionsexponent, wie es in den HOFMEISTERschen Versuchen mit Methylviolett der Fall war, von 1 nicht merklich verschieden, so kann der Vorgang den Eindruck erwecken, als ob er dem Verteilungssatze bei Lösungen folgen würde.

Besonders hat das Verteilungsprinzip als dirigierender Faktor bei der physiologischen Diosmose das allgemeine Augenmerk auf sich gelenkt, als E. OVERTON (6) und H. H. MEYER (7) den wichtigen Grundsatz aufstellten, daß die sehr allgemeine Regel gilt, daß jene Kohlenstoffverbindungen, welche in Äther, Petroläther, fettem Öl und anderen ähnlichen organischen Solventien besser löslich sind als in Wasser, gar nicht plasmolysieren, weil

1) C. BROWN, Ztsch. Elektrochem., *6*, 531 (1900). — 2) M. BERTHELOT u. JUNGFLEISCH, Ann. de Chim. et Phys. (4), *26*, 396 (1872). TAMMANN, Ztsch. physik. Chem., *22*, 481 (1897). Zum Verteilungsprinzip ferner: N. DE KOLOSSOWSKY, Bull. Soc. chim. Belg., *25*, 183 (1911). A. KURZER, Diss. Breslau (1911). W. HERZ, Nernst-Festschrift, p. 190 (1912). — 3) F. HOFMEISTER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., *28*, 210 (1891). — 4) W. PAULI, Pflüg. Arch., *71*, 333 (1898). Ergebn. d. Physiol., 6. Jahrg., p. 106 (1907). — 5) K. SPIRO, Physikal. u. physiol. Selektion (Straßburg 1897); Hofmeisters Beitr., *5*, 276 (1904). — 6) E. OVERTON, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich, *40*, 1 (1895); *44*, 88 (1899). Ztsch. physik. Chem., *22*, 189 (1897). Jahrb. wiss. Botan., *34*, 669 (1900). Studien über Narkose (1901). Pflüg. Arch., *92*, 115 (1902). — 7) H. H. MEYER, Arch. exp. Pathol., *42*, 109 (1899). F. BAUM, Ebenda, 119 (1899). MEYER u. R. GOTTLIEB, Exp. Pharmakologie, p. 89 (1910).

sie in das Innere von lebenden Zellen am leichtesten eindringen. Hier stehen obenan die einwertigen Alkohole, Aldehyde, Ketone, einwertigen Säureester und Alkaloide; dann folgen Glycole und Amide; wenig plasmolytisch wirken Glycerin und Erythrit; bereits leicht rufen Plasmolyse aber die Hexite, Hexosen, Aminosäuren und die Salze von organischen Säuren hervor und am besten plasmolysieren die inorganischen Metallsalze. So kann man an dem Grade der Abweichung von jener Konzentration, welche nach ihrem osmotischen Werte bereits plasmolytisch wirken sollte, ermessen, wie sehr die Plasmahaut für eine bestimmte Substanz durchlässig ist, wie es OVERTON tat. Derselbe Forscher fand ferner, daß von Anilinfarbstoffen, deren Eindringen in lebende Zellen zuerst von PFEFFER (1) studiert worden ist, nur jene leicht diosmieren, welche fettlöslich sind; die wasserlöslichen sulfosauren Salze der Farbstoffe gehen durch die Plasmahaut hingegen nicht hindurch. Auf dieser Grundlage baute OVERTON, sowie fast gleichzeitig H. MEYER seine Theorie von der Narkose auf, wobei auf die Anreicherung der fettlöslichen Narkotica in der lipoidreichen Nervensubstanz Gewicht gelegt wurde. Besonders wichtig ist aber für uns die Folgerung von OVERTON, daß die Plasmahaut diosmotisch als Fetthäutchen wirkt und daß fettartige Stoffe (er dachte aus bestimmten Gründen besonders an Lecithin und Cholesterin) reichlich in der Plasmahaut vorhanden sein müssen. Schon früher hatte aus anderen Motiven QUINCKE (2) an ein das Protoplasma überziehendes „Ölhäutchen" gedacht.

Die spätere Kritik, welche allerdings mehrere anfangs weniger ins Auge gefaßte Faktoren in ihrer Bedeutung näher gewürdigt hat, konnte die große Bedeutung dieser Ergebnisse nicht vermindern. NATHANSOHN (3) hat näher ausgeführt, daß die OVERTONsche Theorie von der Lipoidnatur der Plasmahaut in ihrer ursprünglichen Form nicht ausreichen kann, um eine Regulation der Durchlässigkeit für lipoidlösliche Stoffe zu erklären und zu bestimmen, wieso gleichzeitig mit der Durchlässigkeit für fettlösliche Substanzen die leichte Durchdringbarkeit für Wasser bestehen kann. Man wird auch bei Anerkennung der von OVERTON entdeckten Momente nicht umhin können, der Plasmahaut eine kompliziertere Struktur als die eines Lipoidhäutchens zuzuteilen. RUHLAND (4) hat sodann gezeigt, daß die experimentellen Grundlagen der Lipoidtheorie des Aufbaues der Plasmahaut nicht einwandfrei sind, da es manche lipoidlösliche Farbstoffe, wie Rhodamin B, Cyanosin, Erythrosin, gibt, welche in die Zellen nicht eindringen, während das sehr wenig lipoidlösliche Malachitgrün sehr leicht aufgenommen wird. Man darf sich nicht verhehlen, daß in der Tat die Versuchsergebnisse OVERTONs auch auf anderen Wegen ihre Erklärung finden könnten.

In seiner letzten Arbeit hat RUHLAND (5) gefunden, daß der Dispersionsgrad der Farbstoffe für die Aufnahme in der Zelle weitgehend entscheidend wirkt. Nur wenn eine gewisse Teilchengröße nicht überschritten wird, treten die Farbstoffsole durch die Plasmahaut hindurch, so daß letztere bis zu einem gewissen Grade als Ultrafilter wirkt. Da aber ferner die allermeisten (an Filterpapier) stark adsorbierbaren Farbstoffe nicht passieren, so muß doch irgendein Zusammenhang mit der Capillar-

---

1) W. PFEFFER, Untersuch. a. d. botan. Inst. zu Tübingen *II*, 179 (1886). — 2) G. QUINCKE, Ann. d. Physik, N. F., *35*, 630 (1888). — 3) A. NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Botan., *39*, 638 (1904). — 4) W. RUHLAND, Jahrb. wiss. Botan., *46*, 1 (1908). R. HÖBER, Biochem. Ztsch., *20*, 56 (1909). E. KÜSTER, Jahrb. wiss. Botan., *50*, 261 (1912). A. GARMUS, Ztsch. Biolog., *58*, 185 (1912). — 5) W. RUHLAND, Ber. Botan. Ges., *30*, 139 (1912); Jahrb. wiss. Botan., *51*, 376 (1912).

aktivität der Farbstofflösungen bestehen, welcher noch näher zu bestimmen ist.

ROBERTSON (1) gibt an, daß äußerst dünne Proteïnhäutchen für Lipoide und Narkotica ebenso durchlässig sind, wie es die Theorie OVERTONs für die lipoide Plasmahaut verlangt. J. TRAUBE (2) hat in scharfsinniger Weise den Parallelismus betont, welcher in der diosmotischen Reihe von OVERTON und in dem capillaren Verhalten der Substanzen zu erkennen ist. In der Tat werden die am stärksten capillaraktiven Stoffe (einwertige Alkohole, Äther usw.) sehr rasch von der lebenden Plasmahaut hindurchgelassen, während die träger einwandernden Stoffe alle die Oberflächenspannung des Wassers nicht erniedrigen. Durch die Annahme, daß allgemein Richtung und Geschwindigkeit der Diosmose durch die Differenz der Oberflächenspannungen der durch die Membran getrennten Lösungen gegen Luft bestimmt wird, so daß die stärker oberflächenaktive Lösung nach der Richtung der anderen diosmiert, macht sich die Theorie TRAUBEs von der Lipoidtheorie OVERTONs bis zu einem gewissen Grade unabhängig. Jedoch räumt auch TRAUBE selbstverständlich der Adsorptions- und Lösungsfähigkeit der Trennungsmembran ihre hohe Bedeutung ein.

Daß Lipoide an dem Aufbau der diosmotisch wirksamen Plasmahaut lebender Zellen teilnehmen und eine nicht unwichtige Rolle in ihrer Struktur spielen, ist aus verschiedenen anderen Gründen sehr wahrscheinlich. Es kann schwerlich ein Zufall sein, daß die von mir (3) für verschiedene Pflanzenzellen ermittelten Werte der Oberflächenspannung der lebenden Plasmahaut so regelmäßig dem (gegen die Oberflächenspannung Wasser-Luft gleich 1 relativ berechneten) Oberflächenspannungswert 0,68 entsprechen, welcher derselbe ist, welchen konzentrierte haltbare Emulsionen von Neutralfett aufweisen; andererseits verschiedene Pilzzellen den relativen Oberflächenspannungswert 0,51 ihrer Plasmahaut besitzen, der der Oberflächenaktivität konzentrierter Lecithinemulsionen entspricht. Ob noch andere Erklärungsmomente heranzuziehen sind, muß allerdings noch längere experimentelle Erfahrung zeigen. Doch ist von anderen Gesichtspunkten ausgehend LEPESCHKIN (4) gleichfalls zu dem Ergebnis gekommen, daß die Plasmahaut außer Wasser und Proteïnstoffen auch ölartige Stoffe enthält. Wenn man von der durch analytische Untersuchungen hinreichend erwiesenen Tatsache ausgeht, daß jede Zelle fein verteilte Lipoide im Cytoplasma enthält, so muß man auch in Anwendung des Theorems von GIBBS (5) annehmen, daß sich im Plasma wie in anderen heterogenen Systemen allgemein jene Stoffe an der Oberfläche ansammeln müssen, welche die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels am stärksten herabsetzen. Daraus würde hervorgehen, daß das diosmotisch wirksame Plasmahäutchen tatsächlich ein fettreiches Gebilde darstellt.

Dabei ist es gegenwärtig noch unentschieden, ob wir in der lebenden Plasmahaut ein komplexes kolloides System vor uns haben, bestehend aus einem Eiweißsol als Dispersionsmittel und einer äußerst feinen Fettemulsion

---

1) T. BR. ROBERTSON, Arch. di Fisiolog., *7*, 189 (1910). Auch W. LEPESCHKIN, Ber. Botan. Ges., *27*, 129 (1909); *28*, 91, 383 (1910), hält die Plasmamembran für ein koagulables Eiweißhäutchen. — 2) J. TRAUBE, Ber. physik. Ges. (1904), p. 326; (1908), p. 880. Pflüg. Arch., *105*, 541 (1904); *123*, 419 (1908). Ber. chem. Ges., *42*, 86 (1909). Biochem. Ztsch., *24*, 323 (1910). — 3) F. CZAPEK, Über eine Methode zur Bestimmung d. Oberflächenspannung d. Plasmahaut (Jena 1911). B. KISCH, Biochem. Ztsch., *42*, 152 (1912). — 4) W. LEPESCHKIN, Ber. Botan. Ges., *29*, 260 (1911). — 5) W. GIBBS, Thermodynam. Untersuch. Deutsch v. OSTWALD (Leipzig 1892).

als disperser Substanz, wie es NATHANSOHN zuerst angenommen hat; oder ob die Plasmahaut wesentlich aus Kolloiden besteht, die den Charakter von lockeren Eiweißfettverbindungen besitzen, wie LEPESCHKIN (1) auf Grund seiner Versuche über die Änderung der Permeabilität für Salze bei Narkose vermutet. Und selbst wenn es gelänge, tatsächlich Fettemulsionen in der Plasmahaut nachzuweisen, so wäre noch immer zu prüfen, ob die lipotropen Substanzen immer gerade auf dem Wege der Lipoidtröpfchen in die Zelle eindringen und die Hydrokolloide der Plasmahaut nichts mit der Stoffaufnahme zu tun haben, wie es eigentlich die ursprüngliche strenge Fassung der Lipoidtheorie voraussetzte. In dieser Richtung hat eine Serie von Arbeiten aus dem hiesigen Institute, sowie Studien von BOESERKEN und WATERMANN (2) eher die Wahrscheinlichkeit nahegerückt, daß der Grad der Wasserlöslichkeit bei lipotropen Stoffen eine sehr erhebliche Rolle für die Aufnahme und Verarbeitung derselben in der Zelle spielt, indem bei wenig ausgeprägter Löslichkeit in Wasser die Gefahr einer Überladung der Plasmalipoide und einer irreparablen Störung des Zellmechanismus eminent in den Vordergrund tritt. Dies tritt bei den homologen Alkoholen insofern sehr deutlich im Verlaufe der Vergiftungskurven zutage, als die Wirkung des leicht wasserlöslichen Äthylalkohols den Verlauf einer unimolekularen Reaktion zeigt, wo Grenzflächen keine Rolle spielen, während bei Amyl- und höheren Alkoholen die Wirkung durch eine Adsorptionsisotherme wiederzugeben ist, wie es bei den von Grenzflächen abhängigen Reaktionen die Regel ist (3). Weitere Untersuchungen über die Beteiligung von Lösungs- und Adsorptionsvorgängen an den Lipokolloiden der Plasmahaut bei der Aufnahme lipotroper Stoffe durch die Zelle dürften wesentlich zur Aufhellung des Plasmahautproblems beitragen. Was die wasserlöslichen Stoffe anbelangt, so weist alles darauf hin, daß sie auf dem Wege der Adsorption durch Hydrokolloide in die Zelle gelangen. SZÜCS (4) hat für die Aufnahme von mehrwertigen Metallkationen ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$), sowie für Anilinfarbstoffe und Alkaloide die Geltung der bekannten Adsorptionsgesetze nachgewiesen und unter anderem gezeigt, wie es gelingt, das zweiwertige Cu durch das stärker adsorbierbare $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ aus seiner Adsorptionsverbindung zu deplazieren und so zu entgiften. Versuche von ENDLER (5) ergaben, daß die Aufnahme von basischen Anilinfarbstoffen in Zellen ganz den Regeln folgt, die für die Adsorption durch sehr schwach elektronegative, praktisch elektrisch amphotere Kolloide gelten, wie es den Eiweißsolen des Plasmas entsprechen müßte. Damit im Einklange steht die starke Förderung, welche ENDLER, TRAUBE, HARVEY (6) und andere Forscher bei der Farbstoffaufnahme in Zellen durch Alkaligegenwart beobachteten. Der isoelektrische Punkt der lebenden Plasmahaut liegt nach ENDLER für Elodeazellen bei einer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von $1{,}56 \cdot 10^{-4}$ und $0{,}78 \cdot 10^{-4}$.

Die auf Grund der plasmolytischen Versuche früher aufgestellte und auch jetzt noch viel verbreitete Anschauung unterschätzt entschieden die Aufnahmsfähigkeit der Plasmahaut für inorganische Elektrolyte. Eine

---

1) W. LEPESCHKIN, Ber. Botan. Ges., *29*, 349 (1911). — 2) J. BOESERKEN u. H. WATERMAN, Kgl. Ak. Amsterdam (1911), p. 604, 928; Ztsch. Koll.Chem., *11*, 58 (1912). — 3) H. NOTHMANN-ZUCKERKANDL, Biochem. Ztsch., *45*, 412 (1912). — 4) J. SZÜCS, Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, I (Juli 1910). Jahrb. wiss. Botan., *52*, 85 (1912). Elektrolytaufnahme durch d. leb. Zelle (Budapest 1911). — 5) J. ENDLER, Biochem. Ztsch., *42*, 440; *45*, 359 (1912). — 6) J. TRAUBE, Biochem. Ztsch., *42*, 496 (1912). E. N. HARVEY, Biochem. Bull., *1*, 227 (1911); Journ. exp. Zool., *10*, 507 (1911).

Reihe von Untersuchungen (1), unter denen besonders jene von OSTERHOUT wichtig sind, haben erwiesen, daß viele Anionen und Kationen von Salzen sogar gut die Plasmahaut durchdringen, wenn sie auch lipoid unlöslich sind. Es ist zu vermuten, daß der durch LOEBS Untersuchungen (2) besonders bekannt gewordene Antagonismus in den Wirkungen der Ionen auf die Zelle, vor allem auf einem Wechselspiel in der Ionenadsorption durch die Plasmahaut beruht. Wenn tatsächlich auch die Hydrokolloide der Plasmahaut bei der Diosmose hervorragend beteiligt sind, so wird endlich die geistvolle Vorstellung von PERRIN (3) über Elektroendosmose gewiß ein heuristisch wertvolles Moment bei der Aufklärung der Plasmahautfrage liefern. Viele physiologische Tatsachen weisen darauf hin, daß die membranösen Bildungen in lebenden Zellen Sitz von elektromotorischen Kräften sind. Das Zustandekommen des letzteren erklärt sich durch ungleich starke Adsorption von Anionen und Kationen der Salze [Adsorptionspotential von MICHAELIS (4)], besser noch im Anschlusse an die von FREUNDLICH und ELISSAFOFF (5) entwickelten Vorstellungen durch die verschieden große Lösungstension der Ionen des festen schwerlöslichen Membranstoffes. Von der Natur der adsorbierten Ionen wird der Sinn der elektrischen Ladung der Membran bestimmt und damit auch die Wanderungsrichtung vorhandener Ionen resp. des reinen Lösungsmittels. Da die Zellkolloide in der Regel den Charakter schwach negativer Kolloide haben, so werden sich Membranen bei hinreichend saurer Reaktion des Mediums positiv aufladen, bei hinreichend alkalischer Reaktion aber negativ, und damit wird die Wanderungsrichtung dargebotener Elektrolyte fixiert (6). Daher müssen z. B., wie ENDLER fand, OH'-Ionen die Aufnahme basischer Farbstoffe fördern, H·-Ionen hingegen dieselbe hemmen. Daß Änderungen im diosmotischen Verhalten der lebenden Plasmahaut durch chemische Wechselwirkungen, die mit dem Stoffumsatze zusammenhängen, hervorgerufen werden können, ist wohl sicher zu erwarten. Doch hat sich bisher über diese selbstregulatorische Permeabilitätsänderungen trotz vielfacher eingehender Studien von NATHANSOHN, MEURER, RUHLAND (7) und anderen Forschern nicht viel an gesichertem Tatsachenmaterial ergeben. Es findet sich übrigens in der von NATHANSOHN und MEURER behaupteten, von RUHLAND jedoch bestrittenen Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen Scheiben aus pflanzlichen Geweben und einer umspülenden Salzlösung der Faktor des Adsorptionsgleichgewichtes noch unberücksichtigt, was bei den Auseinandersetzungen dieser Autoren zu beachten bleibt.

Permeabilitätsänderungen durch Temperatureinflüsse wurden durch RYSSELBERGHE (8) beschrieben. Die Wasseraufnahme von Gerstenkörnern steigt, wie A. J. BROWN und WORLEY (9) fanden, mit der Tem-

1) W. J. V. OSTERHOUT, Science, *34*, 187 (1911), *35*, 112 (1912); Botan. Gaz., *46*, 53 (1908); Ztsch. physik. Chem. *70*, 408 (1909). J. DE RUFZ DE LAVISON. Ann. sci. natur. Bot. (9), *14*, 97 (1911). H. LUNDEGÅRDH, Kgl. Svensk. Vetensk. Ak. Forh., *47*, Nr. 3 (1911). — 2) Zuletzt Biochem. Ztsch. *47*, 127 (1912). — 3) J. PERRIN, Journ. de Chim. phys., *2*, 50 (1904). P. GIRARD, La Pression osmot. et le mécanisme de l'Osmose (Paris 1912). — 4) L. MICHAELIS, Dynamik der Oberflächen, p. 71 (Dresden 1909). — 5) G. v. ELISSAFOFF, Ztsch. physik. Chem., *79*, 385 (1912). — 6) PERRIN, l. c. W. D. BANCROFT, Journ. Physic. Chem., *16*, 312 (1912). J. O. W. BARRAT u. HARRIS, Ztsch. Elektrochem., *18*, 221 (1912); Biochem. Journ., *6*, 315 (1912). — 7) A. NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Botan., *38*, 241 (1902); Ber. Botan. Ges. (1901), p. 509; Jahrb. wiss. Botan., *39*, 607 (1903); *40*, 403 (1904). R. MEURER, Ebenda, *46*, 503 (1909). W. RUHLAND, Ebenda, p. 1; Ztsch. f. Botan., *1*, 747 (1909). A. NATHANSOHN, Der Stoffwechsel d. Pflanzen, p. 97, 454 (Leipzig 1910). — 8) FR. VAN RYSSELBERGHE, Recueil de l'Instit. Botan. Bruxelles *5*, 209 (1902). — 9) A. J. BROWN u. F. P. WORLEY, Proceed. Roy. Soc., B., *85*, 546 (1912).

peratur in einem Exponentialverhältnis zunehmend, wie es dem Wachsen der Wasserdampfspannung mit der Temperatur entspricht. TRÖNDLE (1) berichtet über interessante Erfahrungen, wonach sich die Permeabilität der Plasmahaut der Mesophyllzellen bei Belichtung wohl für Natriumchlorid, nicht aber für Rohrzucker stark ändern soll. Jedoch bedürfen diese Verhältnisse einer genauen Nachprüfung.

Die lebende Plasmahaut ist nicht nur für echte Lösungen, sondern auch für kolloide Lösungen durchlässig. RUHLAND (2), sowie HÖBER (3) haben eine ganze Reihe kolloidaler Farbstoffe angegeben, deren Lösungen sehr leicht in lebende Zellen eindringen. Für fein emulgiertes Fett ist es schon seit längerer Zeit bekannt (4), daß feine Fettröpfchen in lebende Zellen einzudringen vermögen. In der Tat ist es nach eigenen Erfahrungen (5) ganz allgemein möglich, feinst verteilte Lipoide in lebende Zellen zur Aufnahme zu bringen, selbst in solchem Maße, daß schädliche Wirkungen resultieren. Größere Tröpfchen treten jedoch nicht durch die Plasmahaut hindurch, welche nach Art eines Ultrafilters nur Teilchen bis zu einer gewissen Größe hindurchläßt. Insofern ist die alte TRAUBEsche Hypothese (6), welche als „Siebtheorie" oder „Porentheorie" der Semipermeabilität lange Zeit hindurch in der Physiologie eine Rolle spielt, für die Osmose kolloider Lösungen in beschränktem Umfange auch heute noch zulässig.

Jene Substanzen, welche die Hauptbedeutung für die Aufrechterhaltung und regulatorische Steigerung des Zellturgors besitzen, sind noch näher festzustellen. Jedenfalls müssen es Stoffe sein, deren Lösungen die lebende Plasmahaut sehr schwer hindurchläßt. DE VRIES hatte einst den Pflanzensäuren eine derartige Bedeutung zugeschrieben, ist aber bald selbst von dieser Anschauung wieder abgekommen. Bei Schimmelpilzen scheint nach den Untersuchungen v. MAYENBURGs (7), die Turgorregulation bei der Anpassung an Salzlösungen durch Produktion von leicht oxydablen, den Kohlenhydraten nahestehenden Säuren zu geschehen. Die näheren Details über Turgorsteigerung als Reaktion auf verschiedene Reize gehören nicht in den Rahmen dieser Darstellung. Gewöhnlich kann die Innenspannung in Pflanzenzellen 20 Atmosphären nicht übersteigen. Doch muß nach RACIBORSKI (8) eine Art Torula eine noch höhere Turgorspannung erreichen können, weil sie noch in gesättigter Lithiumchloridlösung auskeimt. FITTING (9) fand bei manchen Wüstenpflanzen auf plasmolytischem Wege Druckwerte von 3,0 Grammolekel gegen den normalen Wert von 0,12—0,15, was der enormen Druckhöhe von etwa 100 Atmosphären entsprechen würde.

Oberflächenschicht und Oberflächenspannung im lebenden Protoplasma. Da nach unseren Vorstellungen das Protoplasma ein komplexes System von flüssigen und festen Kolloiden: Suspensionen,

---

1) A. TRÖNDLE, Jahrb. wiss. Botan., *48*, 171 (1910). Über andere Änderungen der Permeabilität: R. S. LILLIE, Ref. Botan. Zentr., *116*, 119 (1911). — 2) W. RUHLAND, Ber. Botan. Ges., *26*, 779 (1908). — 3) R. HÖBER u. F. KEMPNER, Biochem. Ztsch., *11*, 105 (1908). R. HÖBER u. S. CHASSIN, Koll. Ztsch., *3*, 76 (1908). E. KÜSTER, Jahrb. wiss. Botan., *50*, 282 (1911). — 4) R. H. SCHMIDT, Flora (1891), p. 300. F. CZAPEK, Ber. Botan. Ges. (1902), Generalversamml.-Heft p. 48. — 5) F. CZAPEK, Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung, p. 64 (Jena 1911). — 6) M. TRAUBE, Arch. f. Anat. u. Physiol., p. 87 (1867). Widerlegung in PFEFFER, Osmotische Untersuchungen (1878). G. TAMMANN, Ztsch. physik. Chem., *10*, 255 (1892). M. FÜNFSTÜCK, Ber. Botan. Ges. *11*, 80 (1893). — 7) O. HEINSIUS v. MAYENBURG, Jahrb. wiss. Botan., *36*, 381 (1901). — 8) M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Krakau, Math.-Nat. Kl. (Juli 1905). — 9) H. FITTING, Ztsch. f. Botan., *3*. 209 (1911).

Emulsionen, Solen und Gelmembranen mit zahllosen Grenzflächen von enormer Oberflächenentfaltung darstellt, so werden alle physikalischen Erscheinungen, deren Sitz in den Grenzflächen von Kolloidbestandteilen liegt, eine höchst bedeutungsvolle Rolle bei allen Funktionen des Plasmas spielen. In den Grenzflächen müssen sich vor allem jene Bestandteile des Protoplasmas, welche die Oberflächenspannung des Wassers stark erniedrigen, nach den Gesetzen der Adsorption ansammeln. Experimentell wurde die Konzentrationserhöhung in Schaumlamellen für Amylalkohol-Wasserlösungen nachgewiesen durch BENSON (1); für verdünnte Säuren, denen etwas Saponinlösung zugesetzt war, durch ZAWIDZKI (2). Mit der Konzentrationserhöhung in den Grenzflächen werden natürlich alle chemischen Erscheinungen begünstigt und beschleunigt werden, deren Intensität mit der Konzentration steigt, in erster Linie die Reaktionsgeschwindigkeiten. Seit langem weiß man auch, daß mit den Adsorptionserscheinungen in den Grenzflächen und Oberflächen bei vielen Lösungen die „Oberflächenfestigkeit" und Zähigkeit der Oberflächen starke Erhöhung erfährt. Damit hängt die Bildung von Oberflächenhäutchen, also von Trennungsmembranen zusammen. Die Konzentrationserhöhung in den Oberflächen wird oft so bedeutend, daß die Kolloide daselbst in starre Gele übergehen, und die Gelbildung ist bei vielen Kolloiden, wie bei Eiweißsolen leicht irreversibel zu machen (3).

Während früher über die Oberflächenspannungsverhältnisse in der lebenden Plasmahaut nur indirekte Schlußfolgerungen gezogen worden waren (4), habe ich die Wirkungen von äquicapillaren Lösungen von Alkoholen, Äther, Urethan usw. auf die Plasmahaut benützt, um experimentelle Anhaltspunkte über die Grenzflächenspannung der Plasmahaut zu gewinnen (5). Es hat sich nämlich herausgestellt, daß zahlreiche oberflächenaktive organische Flüssigkeiten und Lösungen (insoweit sie keine spezifischen Giftwirkungen haben), sowie auch feinste Emulsionen von Lipoiden auf die lebende Plasmahaut von Zellen höherer Pflanzen nicht früher einwirken, als bis ihre Konzentration den relativen Oberflächenspannungswert 0,685 (Wasser-Luft als Einheit gerechnet) besitzt. Diese Grenzkonzentration läßt sich leicht durch die eben beginnende Exosmose von Gerbstoff, Farbstoffen, Enzymen usw. kontrollieren. Da bei so differenten chemischen Agentien die Wirkung immer bei dem erwähnten capillaren Grenzwert eintritt, so ist kaum etwas anderes als die Ursache der physiologischen Wirkung zu betrachten, als eben die Erniedrigung der Oberflächenspannung. Wahrscheinlich haben die wirksamen Stoffe mit Erreichung der capillaren Grenzspannung 0,685 eben den Oberflächenspannungswert des Plasmas überschritten und verdrängen nun vermöge

---

1) CLARA C. BENSON, Journ. Physic. Chem., *5*, 532 (1903). — 2) J. v. ZAWIDZKI, Ztsch. physik. Chem., *25*, 77 (1900); *42*, 612 (1903). — 3) Vgl. hierzu die Darstellung bei H. FREUNDLICH, Capillarchemie (1909), p. 76. Membranbildung auch: H. DEVAUX, Journ. Soc. Linn. Bordeaux (6. Janv. 1904). F. BLACKMANN, New Phytologist, *3* (1904). W. V. METCALF, Ztsch. physik. Chem., *52*, 1 (1905). G. NAGEL, Ann. Phys. (4), *29*, 1029 (1909). — 4) Z. B. W. PFEFFER, Plasmahaut u. Vakuolen. Abhandl. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., *16*, 274 (1890). E. PANTANELLI, Jahrb. wiss. Botan., *40*, 303 (1904). — 5) F. CZAPEK, Ber. Botan. Ges., *28*, 480 (1910). Eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut (Jena 1911). Über Oberflächenspannungsbestimmung mit dem Tropfenzählapparat (Stalagmometer). J. TRAUBE, Biochem. Ztsch., *24*, 341 (1910); Abderhaldens Hdb. d. biochem. Arb.meth., *5*, 1357 (1912). Oberflächenspannung u. Zellprozesse: A. B. MACALLUM, Science, *32*, 449 (1910); Ergebn. d. Physiol. *11*, 598 (1911). M. HEIDENHAIN, Anat. Hefte I, *26*, 195 (1904).

ihrer eigenen höheren Oberflächenaktivität diejenigen Plasmastoffe, welche die normale Grenzflächenspannung des Plasmahäutchens bedingen. Dieser Vorgang ist auch anscheinend immer irreversibel und dürfte mit tiefgreifenden Strukturveränderungen der Plasmahaut verbunden sein. Weil nun gesättigte feine Emulsionen von Neutralfetten sämtlich etwa denselben relativen Capillaritätswert 0,685 aufweisen, wäre es leicht möglich, daß Neutralfette in der lebenden Plasmahaut den oberflächenaktiven Bestandteil ausmachen. Der erwähnte Grenzwert 0,685 gilt aber nur für die Plasmahaut der Zellen höherer Pflanzen sehr allgemein. Bei Pilzen (Hefen, Schimmelpilzen) bewegt sich die kritische Oberflächenspannungsgrenze um 0,51, also wesentlich niedriger, wobei es bemerkenswert ist, daß konzentrierte Emulsionen von Lecithin und Cholesterin ungefähr denselben Grad der Oberflächenaktivität besitzen. Vielleicht enthalten Pilzzellen in ihrer Plasmahaut diese Stoffe ebenso allgemein, wie Neutralfette in der Plasmahaut höherer Pflanzen vorkommen. Bakterienzellen verhalten sich nach den noch nicht veröffentlichten Versuchen von B. Kisch im hiesigen Institute wesentlich verschieden. Aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ist es wahrscheinlich, daß die Plasmahaut höherer Pflanzenzellen außer Neutralfett auch eine gewisse Menge von fettsaurem Alkali enthält, welches als „Schutzkolloid“ dient.

J. Traube (1) hat in einer Reihe von Arbeiten aus theoretischen Gründen die Ansicht entwickelt, daß Oberflächenspannungsdifferenzen (der „Oberflächendruck“) als wirksames Moment bei der Richtung der Diosmose, also auch der Resorption in Betracht kommt. Es müßte ein Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen die Resorptionsgeschwindigkeit steigern. Die bisherigen Untersuchungen von physiologischer Seite haben jedoch eine einwandsfreie Bestätigung dieser theoretischen Forderung nicht zu erbringen vermocht, und eine Entscheidung in dieser Frage steht noch bevor (2).

Schlußbetrachtungen. Daß das Protoplasma nicht nur in morphologischem, sondern auch in biochemischem Sinne einen „Organismus“ darstellt, wurde ziemlich gleichzeitig von verschiedenen Forschern ausgesprochen, besonders deutlich von Drechsel (3) und Reinke (4) (1881). Später hat vor allem F. Hofmeister diese Idee in geistreichen Ausführungen erläutert (5). Solche Vorstellungen schließen aber nicht aus, daß wichtige Lebensverrichtungen auch nach anscheinend völliger Zertrümmerung des Plasmas weiter vor sich gehen. So erfolgen in feinst zerriebenen Wurzelspitzen physiologische Oxydationen genau so wie in intakten Spitzen, und die durch geotropische Reizung veranlaßte Hemmung dieser Oxydationen ist im Spitzenbrei ebenso kräftig wie in normalen Wurzelspitzen. Doch hört z. B. die Sauerstoffatmung der roten Blutzellen nach der mechanischen Zerkleinerung auf (6). Der 1881 von Reinke zuerst gezogene vielzitierte Vergleich der Vernichtung der Lebens-

---

1) J. Traube, Ber. physik. Ges. (1908), p. 880; Arch. f. Anat. u. Physiol. Phys. Abt. (1905), p. 228; Pflüg. Arch., *105*, 541 (1904); *123*, 419 (1908); *140*, 109 (1911). Biochem. Ztsch., *10*, 371, 380, 386 (1908); *24*, 323 (1910). Zentr. Physiol. (1910), p. 720. — 2) Vgl. B. Török, Zentr. Physiol. (1906), p. 206. G. Buglia, Biochem. Ztsch., *22*, 1 (1909). Andererseits G. Billard, C. r. Soc. Biol., *60*, 1056 (1906). M. Katzenellenbogen, Pflüg. Arch., *114*, 525 (1906). — 3) Drechsel, Die fundamentalen Aufgaben d. physiolog. Chemie, p. 8 (1881). — 4) J. Reinke, Studien über das Protoplasma, p. 122 (Berlin 1881). — 5) F. Hofmeister, Die chem. Organisation d. Zelle, p. 25 ff. (1901). C. L. Alsberg, Science, *34*, 97 (1911). — 6) O. Warburg, Pflüg. Arch., *145*, 277 (1912).

funktionen beim Zertrümmern des Protoplasten mit der Vernichtung des Mechanismus einer Taschenuhr nach deren Zertrümmerung, ist also nur bis zu einer gewissen Grenze richtig. Im Autolysengemisch gehen gewiß noch weit mehr vitale Prozesse von statten, als wir heute ahnen.

Auch ist es eine Konsequenz der hier vertretenen Anschauungsweise, mit J. SACHS (1) ein Nebeneinandergehen morphologischer Differenzen und stofflicher Verschiedenheiten zu fordern, wenn auch in den „blütenbildenden" und „wurzelbildenden" Stoffen wohl eine allzugrobe Versinnlichung dieses Zusammenhanges gegeben wurde. Nach O. LOEW (2) genügt als blütenbildender Reiz schon eine bestimmte Zuckerkonzentration in den Gewebezellen. F. HOFMEISTER (l. c. S. 23) hat sehr fein die Formbestimmung durch stoffliche Beziehungen gekennzeichnet und auf die Unterschiede hingewiesen, welche schon geringfügige strukturelle Differenzen in kolloidalen Gebilden nach sich ziehen können. Man braucht nicht erst verschiedene Eiweißstoffe für die einzelnen Tier- und Pflanzenarten anzunehmen. Für einschlägige Abhängigkeitsverhältnisse bieten z. B. die Stärkekörner ein lehrreiches Beispiel, welche in der Regel die genau gleiche chemische Zusammensetzung, aber eine häufig genug für Familie oder Gattung sehr charakteristische Form haben, und bei einer Pflanzenart in allen Organen: Blatt, Samen, Wurzel dieselben morphologischen Eigentümlichkeiten zeigen. Dies ist durch die Differenzen in der Amyloplastenarbeit bedingt, die nicht allein auf der Struktur, sondern in der ganzen Tätigkeit dieser Organe beruhen. Analoge Dinge mögen sich im Getriebe des Protoplasmalebens vielleicht oft abspielen.

Die einseitige Berücksichtigung der chemischen Bestandteile („Stofftheorien") des Protoplasmas dürfte wohl kaum zum gewünschten Verständnisse der Lebenserscheinungen führen. Die Bestrebung, den Mechanismus des Protoplasten als alleinwirkend zu betrachten, wie sie in REINKES Dominantentheorie (3) zutage tritt, war eine Gegenreaktion auf die früher besonders begünstigte „Stofftheorie" des Protoplasmas.

Manche Plasmatheorien sind unstreitig zu sehr von phantastischen molekulartheoretischen Vorstellungen beeinflußt, als daß sie eine brauchbare Stütze für die Forschung abgeben könnten. Dies gilt sowohl von der PFLÜGERschen Vorstellungsweise, das Protoplasma als ein „Riesenmolekül" anzusehen (4), einer Lehre, welche HÖRMANN (5) in wenig glücklicher Weise zu erneuern versuchte, als von der DETMERschen „Dissoziationshypothese", wonach durch „lebhafte intramolekulare Bewegung der Atome der lebendigen Eiweißmoleküle" fortdauernde Selbstzersetzung derselben stattfinden solle (6), von der Biogenhypothese VERWORNS (7) als auch von den seitens O. LOEW und BOKORNY (8) entwickelten Anschauungen.

---

1) J. SACHS, Arbeiten d. botan. Inst. i. Würzburg, *2*, 452, 689 (1882); Flora, Ergänz.-Bd. (1895), p. 409. GOEBEL, Organographie d. Pflanzen, p. 38 (1901). — 2) O. LOEW, Flora, *94*, 124 (1905). — 3) J. REINKE, Die Welt als Tat (1899); Biol. Zentr., *19*, 81 (1899); *21*, 593 (1901); *22*, 23 (1902); *24*, 577 (1904). Einleit. i. d. theoret. Biol., 2. Aufl. (1911). — 4) PFLÜGER, Pflüg. Arch., *10*, 307 (1875). — 5) G. HÖRMANN, Kontinuität der Atomverkettung (Jena 1899). — 6) W. DETMER, Landw. Jahrb., *10*, 731 (1881). WOLLNYS Forsch. a. d. Geb. d. Agrik.-Phys., *5*, III u. IV (1881). Physiol. d. Keimprozess., p. 155 (1883). Pflanzenphysiologie, p. 153 (1883), Jahrb. wiss. Botan., *12*; Ber. Botan. Ges., *10*, 433 (1892). — 7) M. VERWORN, Allgemeine Physiologie, 5. Aufl. (1910). — 8) O. LOEW u. TH. BOKORNY, D. chem. Ursache d. Lebens (1881). Die chem. Kraftquelle im lebenden Protoplasma (1882). BOKORNY, Jahrb. wiss. Botan., *17*, 347 (1886). O. LOEW, Die chemische Energie d. lebend. Zellen, 2. Aufl. (Stuttgart 1906); Flora, *95*, 212 (1905).

Die dualistische Anschauung von Mereschowsky (1), welcher zwei differente Plasmaarten im Cytoplasma unterscheiden will, steht der exaktphysiologischen Forschung wohl fremd gegenüber.

Es sind auch von einigen Seiten [Errera, Sestini (2)] Überlegungen angestellt worden, inwiefern die in den Organismen vorhandenen Grundstoffe mit den vitalen Eigenschaften zusammenhängen könnten, ohne daß sich jedoch daraus Anhaltspunkte für Experimentalarbeiten bisher ergeben hätten.

Die extreme Verfolgung der Maschinentheorie scheint mir zum Teil noch zu wenig die physikalisch chemischen Eigenschaften des Substrates der Lebensvorgänge zu berücksichtigen; sie verzichtet wenigstens auf eine nähere Analyse dieser Eigenschaften, wenn „der Organismus ein vom Gesetz seiner Form beherrschter energetischer Prozeß(3)" sein soll. Doch ist natürlich in anderer Hinsicht eine derartige Vorstellungsweise in der Biologie durchaus zu billigen, falls man damit eine Vereinfachung des Denkens erreicht und die Übersicht erleichtert.

Neumeister(4) hat demgegenüber die Auffassung verfochten, daß für das Plasma nicht die Form, sondern der Stoff das Charakteristische sei; das Protoplasma bestehe wahrscheinlich aus mehreren und zwar chemisch verschiedenen Molekülen, welche derart in Wechselwirkung stehen, daß zwischen ihnen ein Austausch von Atomgruppen, sowie eine Umformung zu neuen Molekularverbänden eintreten kann. Einen positiven Fortschritt in der Auffassung vermag ich jedoch darin nicht zu erblicken.

Zweites Kapitel: **Die chemischen Reaktionen im lebenden Pflanzenorganismus.**

§ 1.

Über die Reaktionsbedingungen.

Im Gegensatze zur inorganischen Natur ist bei lebenden Organismen fortwährend die lebhafteste Wechselwirkung mit den Stoffen der äußeren Umgebung im Gange. Die verschiedensten alltäglichen Beobachtungen an unserem eigenen Körper, an Tieren und Pflanzen überzeugen uns davon, daß im Inneren aller lebenden Organismen eine Unzahl chemischer Reaktionen ablaufen muß, welche durch den Kontakt mit den Stoffen der Außenwelt bedingt sind. Es genügt in der Regel auch nur einen Teil dieser Wechselwirkungen im Experimente aufzuheben, um den Organismus in kürzerer oder längerer Zeit dem Tode anheimfallen zu sehen. Wir kennen eine ganze Reihe von Stoffen, deren stete Darreichung von außen für alle Lebewesen so nötig ist, daß die Weglassung eines einzigen von ihnen in experimenteller Ernährung von Pflanze oder Tier genügt, um das Leben zu zerstören. Dahin gehören vor allem Sauerstoff und Verbindungen von Wasserstoff, Stick-

---

1) C. Mereschowsky, Biolog. Zentr., *30*, 278 (1910). — 2) L. Errera, Biol. Zentr. (1887/88), p. 22. Sestini, Chem. Zentr. (1887). — 3) Reinke, Theoret. Biol., p. 175 (1901). — 4) R. Neumeister, Betrachtungen über das Wesen der Lebenserscheinungen (Jena 1903).

stoff, Schwefel, Phosphor, Kali, Magnesium. Aber nicht nur Stoffzufuhr spielt eine lebenerhaltende Rolle, sondern ebensosehr die ungestörte Fähigkeit Stoffe abzugeben. Es genügt die Körperoberfläche eines Tieres oder einer Pflanze mit einem gasdichten Firnisüberzuge zu überkleiden, um trotz gleichzeitig gestatteter Nahrungsaufnahme das Weiterleben unmöglich zu machen. Die Aufnahme und Abgabe von Stoffen, die wir als Stoffwechsel der Organismen mit der Außenwelt zusammenfassen, birgt also eine Summe chemischer Reaktionen in sich, welche eine unerläßliche Notwendigkeit für den Weiterbestand des Lebens bilden und eines der für das Wesen lebender Organismen am meisten charakteristischen Merkmale ausmachen. Einen inorganischen Krystall, selbst eine bei Sauerstoffzutritt leicht verwitternde Substanz kann man hingegen im zugeschmolzenen evakuierten Glasrohr unbegrenzt lange Zeit aufbewahren, ohne daß sich auch nur eine Eigenschaft des Stoffes ändert.

Selbst jene Fälle, in welchen Organismen im lufttrockenen Zustande bei sorgfältiger Aufbewahrung viele Jahre hindurch lebensfähig bleiben können. dürften keine Ausnahme bilden, indem auch dann wahrscheinlich ein minimaler Stoffwechsel (Atmung) unterhalten wird und die Lebensfähigkeit nachgewiesenermaßen doch einmal ein Ende hat. Einige sporenbildende Bodenbacterien wie Bacillus mesentericus vulgatus, Bac. mycoides und subtilis erhalten sich nach neueren Erfahrungen NESTLERS(1) trocken bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sicher gegen 100 Jahre lang entwicklungsfähig. Manche Moossporen keimten in SCHRÖDERS Versuchen(2) noch nach 50 Jahren. Von dem Samen höherer Pflanzen halten wohl nur hartschalige Leguminosensamen mehrere Dezennien, manche nach BECQUEREL(3) bis 80 Jahre aus, ohne keimungsunfähig zu werden. Bei Klee, Gräsern, Getreide hingegen darf man die Keimkraftsdauer auf wenig mehr als 10 Jahre beziffern(4). Daß andere Samen bereits nach wenigen Wochen oder Monaten keimungsunfähig werden, ist eine bekannte biologische Tatsache. Bei dem endlichen Tode wird wohl in erster Linie der allzugroße Wasserverlust, der Verlust der Quellungsfähigkeit kolloider Zellbestandteile: Cytoplasma, Reservestoffe, in Betracht kommen, vielleicht werden aber auch sehr langsam verlaufende chemische Veränderungen eine Rolle spielen(5).

Das Studium der im Stoffwechsel mit der Außenwelt stattfindenden Reaktionen ist eine der Hauptaufgaben der Biochemie. Eine weitere Quelle für chemische Reaktionen in der lebenden Zelle bildet das Zusammentreffen der vom Organismus produzierten Stoffe miteinander. Alle diese Reaktionen lernen wir auf verschiedenen Wegen, aber immer nur unvollständig kennen. Wir operieren mit den aus dem Organismus isolierten Stoffen, bringen dieselben außerhalb des Organismus mit beliebigen anderen Stoffen zusammen, wir isolieren mehrere Stoffe aus demselben Material und suchen durch ihr Zusammenbringen in vitro

1) A. NESTLER, Ber. Botan. Ges., *28*, 7 (1910). — 2) G. SCHRÖDER, Untersuch. botan. Inst. Tübingen, *2*, 15 (1886). W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *2*, 328 (1904). P. TH. MÜLLER, Ergebn. Physiol., *4*, 161 (1905). — 3) P. BECQUEREL, Compt. rend. (25. Juli 1906). L. MACCHIATI, Bull. soc. botan. Ital. (1908), p. 141. A. J. EWART, Proceed. Roy. Soc. Victoria, *21*, 1 (1908). — 4) Vgl. A. BURGERSTEIN, Verhandl. Zoolog. botan. Ges. Wien (1895), p. 414. F. TODARO, Staz. sperim. agrar. ital. *38*, 610 (1905). AD. MAYER, Journ. Landwirtsch., *54*, 51 (1906). — 5) Vgl. H. KRITZLER, Mikrochem. Untersuch. üb. d. Aleuronkörner; Diss. Bern (Bonn 1900). W. CROCKER, Botan. Gaz., *47*, 69 (1909). MÜLLER-THURGAU, Flora, *101*, 309 (1910).

Reaktionen, welche von der lebenden Zelle her bekannt sind, zu wiederholen; wir kontrollieren Aufnahme und Abgabe von Stoffen durch den Organismus qualitativ und quantitativ; wir ändern Temperatur, Licht und andere Einflüsse ab, um die Reaktionen in der lebenden Zelle zu modifizieren. Weiter bemüht man sich in neuester Zeit mit Erfolg das Reaktionsgetriebe aller in der Zelle vorhandenen Stoffe durch weitgehendes Zertrümmern oder vollkommenes Auspressen der Gewebe und Zellen vom Leben zu trennen und in diesem Stoffgemisch jene Reaktionen, welche im Leben stattfinden, wieder aufzufinden.

Diese letztgenannten, als „Autolyse" bekannten Methoden hat zuerst SALKOWSKI (1) an der „Selbstgärung" der Hefe in Angriff genommen. Da sich in Zellbrei oder Preßsaft sehr bald Bacterien und Pilze entwickeln, ist es nötig, durch Zusatz von Stoffen, die die Autolyse möglichst wenig beeinflussen, die Mikrobenentwicklung zu verhindern. Die Arbeiten aus dem Laboratorium SALKOWSKIS (2) haben gezeigt, daß 10 Teile gesättigten Chloroformwassers auf 1 Teil Organsubstanz zu diesem Zwecke völlig genügen. Dabei tritt auch noch keine Herabsetzung der in der Autolyse erfolgenden Reaktionen auf, sondern die Narkotica steigern im Gegenteil die Autolyse (3). Alkalische Reaktion hemmt und ist daher zu vermeiden (4). Statt des Zerreibens der Organe mit einer indifferenten Flüssigkeit als Zusatz oder ohne Zusatz hat WIECHOWSKI (5) eine vortreffliche Methode ausgearbeitet, welche in einer möglichst raschen Trocknung des Gewebebreies, in dünner Schichte ausgebreitet, besteht. Solche Organpräparate lassen sich bis zur weiteren Verarbeitung einige Zeit hindurch unverändert trocken aufbewahren. Alle flüssigen Stoffe der Zellen gewinnt man durch genaues Verreiben des Materials mit einem Zusatz von Quarzsand oder Kieselgur und Auspressen des Gemisches mit einer starken hydraulischen Presse (6). MACFADYEN und ROWLAND (7) verrieben die mit flüssiger Luft hart gefrorenen Bacterien, um den Zellsaft derselben durch nachträgliches Auspressen zu gewinnen. PALLADIN (8) fand, daß es zum Fortgang der überlebenden Reaktionen vielfach vorteilhaft ist, das Material unzerkleinert zum Gefrieren zu bringen und das so abgetötete Material unter Toluolzusatz auftauen zu lassen.

---

1) E. SALKOWSKI, Ztsch. klin. Med., *17*, Suppl., 77 (1890); Deutsch. Klin., *11*, 147 (1903). — 2) S. YOSHIMOTO, Ztsch. physiol. Chem., *58*, 341 (1909). L. PRETI, Ebenda, *60*, 317 (1909). T. KIKKOJI, Ebenda, *63*, 109 (1909). E. SALKOWSKI, Ebenda, p. 136 (1909). E. NAVASSART, Ebenda, *70*, 189 (1910). A. v. DRJEWEZKI, Biochem. Ztsch., *1*, 229 (1906). M. ASCOLI u. G. IZAR, Ebenda, *6*, 192 (1907); *7*, 142 (1907); *14*, 491 (1908); *17*, 361 (1909); *21*, 46 (1909). M. TRUFFI, Ebenda, *23*, 270 (1909). M. JACOBY in Abderhaldens Hbd. d. biochem. Untersuch.meth. III, *1*, 433 (1910). E. LAQUEUR, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 1 (1912). KASCHIWABARA, Ebenda, *80*, 45 (1912); *82*, 425 (1912). Autolyse von Schimmelpilzkulturen: A. W. DOX u. MAYNARD, Journ. Biol. Chem., *12*, 227 (1912). Hefe: A. HARDEN u. PAINE, Proceed. Roy. Soc. B., *84*. 448 (1912). — 3) R. CHIARI, Arch. exper. Pathol., *60*, 255 (1909). — 4) H. WIENER, Zentr. Physiol. (1905), p. 349. L. PETRI, Ztsch. physiol. Chem., *52*, 485 (1907). — 5) W. WIECHOWSKI, Hofmeisters Beitr., *9*, 232 (1907); Abderhaldens Handb. d. biochem. Untersuch.meth., *III*, 1, 282 (1910). — 6) Über die Methodik: E. BUCHNER, Die Zymasegärung (1903). J. OFFRINGA, Biochem. Ztsch., *28*, 112 (1910). Preßsaft aus Keimlingen: M. SOAVE, Ann. Accad. Agricoltura di Torino, *48*, 1 (1905). — 7) MACFADYEN u. ROWLAND, Proceed. Roy. Soc. Lond.. *71*, 77, 351 (1903); Ztsch. allgem. Physiol., *3*, 303 (1903); Zentr. f. Bakt. (I), *35*, Nr. 4 (1904). Verreibungsapparat: J. E. BARNARD u. R. T. HEWLETT, Proceed. Roy. Soc. B., *84*, 57 (1911). — 8) W. PALLADIN. Ber. Botan. Ges. (1905), p. 240; (1906) p. 97; Ztsch. physiol. Chem., *47*, 407 (1906).

Von der Vermehrung und Verbesserung aller dieser Methoden hängt wesentlich der Fortschritt in der Biochemie ab, welche, solange sie rein präparativ betrieben wurde, nur relativ wenig leisten konnte.

Soweit bekannt, gehen die im Organismus vorkommenden chemischen Reaktionen in der lebenden Zelle nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ ebenso vor sich, wie außerhalb des Organismus. Das ganze Reaktionsgetriebe des Lebens ist ebenso wie die morphologische Entwicklung des Individuums als Ganzes nicht umkehrbar und wird nach einer bis zu gewissen Grenzen vorherbestimmten Zeit durch Störungen in seinem Fortgang verändert, welche schließlich zum Tode der Zelle führen. Da überdies weitgehend die organische Entwicklung mit der Bildung von freier Wärmeenergie verbunden ist, so wird es aus allen diesen Gründen sehr wahrscheinlich, daß die chemischen und physikalischen Veränderungen im lebenden Organismus nicht nur dem Gesetze der Erhaltung der Energie unterliegen, sondern, daß der zweite Hauptsatz seine Gültigkeit auch auf die Vorgänge des Lebens erstrecken muß (1).

Die Art und der quantitative Effekt der Reaktionen im lebenden Organismus hängen ab von der Natur der aufeinander treffenden Stoffe, sowie von den Bedingungen, unter welchen das Zusammentreffen stattfindet. Diese Bedingungen sind höchst verschiedenartig; Temperatur, Aggregatzustand, Trennung und Mischung spielen eine große Rolle. Diese Faktoren sind im Organismus entweder konstant erhalten oder sie variieren: beides geschieht entweder passiv durch äußere Einflüsse oder aktiv durch Selbststeuerung in der lebenden Zelle. Die Temperatur z. B. wird bei der Pflanze nur sehr selten in meßbarer Weise durch aktive Tätigkeit abgeändert; die Pflanzen haben sich vielmehr ihren klimatischen Verhältnissen angepaßt. Dies tritt nicht nur in morphologischen Merkmalen hervor, sondern auch in chemischen. So ist das Fett bei tropischen Pflanzen regelmäßig von höherem Erstarrungspunkt als das Fett der gemäßigte Klimate bewohnenden Pflanzen. Die Lebensvorgänge finden allgemein ohne Störung und in bestimmter quantitativer Abhängigkeit von der Temperatur gewöhnlich innerhalb eines weiten Intervalls von rund 20° (10—30° C) statt; darunter und darüber können Störungen bereits in bestimmten Fällen vorkommen, so „erfrieren" manche Tropenpflanzen schon bei etwa + 5° C (2).

Dies ist jedoch nicht etwa als ein eigenartiger Fall von Kältewirkung aufzufassen, sondern nur als extremes Vorkommnis; denn entgegen der früher verbreiteten Meinung liegt die Temperatur des Kältetodes stets etwas oberhalb der Temperatur des Gefrierens des Zellinhaltes, so daß die Prozesse des Gefrierens und die hierbei stattfindende Wasserentziehung wohl niemals als die primäre Ursache des Kältetodes anzusehen sind (3). Übrigens können beim Abkühlen von Kolloiden durch Alteration des Adsorptionsvermögens usw. genügend Änderungen vor sich gehen, um schwere Störungen durch niedere Temperaturen im kolloiden Zellinhalt begreiflich

---

1) Vgl. A. Kanitz, Zentr. Physiol. (1906), p. 837; (1907), p. 179. H. Zwaardemaker, Ergebn. d. Physiol., *5*, 117 (1906); Zentr. Physiol. (1907), p. 68. — **2)** H. Molisch, Unters. üb. d. Erfrieren d. Pflanz. (1897), p. 55. Sitz.ber. Wien. Ak., *105*, I (1896). — **3)** C. Mez, Flora, *94*, 89 (1905). A. Apelt, Beitr. Biol. d. Pfl., *9*, 215 (1907). R. Rein, Ztsch. Naturwiss., *80*, 1 (1909). H. Voigtländer, Beitr. Biol. d. Pfl., *9*, 359 (1909). N. Maximow, Zentr. Bakt. (II), *25*, 376 (1909). H. Bartetzko, Jahrb. wiss. Botan., *47*, 57 (1909). E. Schaffnit, Ztsch. allg. Physiol., *12*, 223 (1910). A. Richter, Zentr. Bakt. (II), *28*, 617 (1910).

erscheinen zu lassen (1). Was die Schädigungen selbst anbelangt, so deuten alle Momente darauf hin, daß die Plasmahaut der Sitz jener deletären Veränderung ist [MAXIMOW (2)]. Daß bestimmte Stoffe, wie Glucose, die Kälteresistenz von Pflanzenzellen erheblich steigern [LIDFORSS (3)], beruht weder auf der Gefrierpunktserniedrigung noch auf einer Verhinderung der Eiweißaussalzung durch Kälte, welcher letztere Faktor in Betracht käme, wenn nach der Annahme von GORKE (4) der Kältetod eine Wirkung von Eiweißaussalzung wäre. Vielmehr geht, wie MAXIMOW gezeigt hat, diese Schutzwirkung ganz parallel der Lage des eutektischen Punktes der betreffenden Stoffe. So schützen Mannit, Na_2SO_4 und andere Stoffe mit hochgelegenem eutektischen Punkt sehr wenig, während die Wirkung der Glucose, NaCl, Natriumacetat mit sehr niedrigem Kryohydratpunkt eine recht bedeutende ist. Solche Schutzstoffe sind bei Pflanzen des Gebirgsklimas reichlicher vorhanden als bei Pflanzen der Ebene (5) und ähnliches darf man wohl für die arktische Flora erwarten.

Aktive Temperaturänderung durch Selbstregulierung sehen wir in der Temperatursteigerung nach Verwundungen und in der manchmal sehr starken Wärmeerzeugung durch „thermophile Bacterien", durch atmende Samen und Blüten. Bei den warmblütigen Tieren spielen bekanntlich diese Prozesse eine äußerst wichtige Rolle zur Erhaltung des Gleichgewichtes der Lebensvorgänge. Die Erscheinung, daß in einer gleichförmigen Lösung Konzentrationsverschiedenheiten auftreten, wenn ein Teil der Flüssigkeit eine andere Temperatur annimmt als die übrige Lösung, bezeichnet man als „LUDWIGsches Phänomen". Sehr schön kann man dasselbe in dem von ABEGG (6) angegebenen Apparat demonstrieren. Hierbei spielt einmal der höhere osmotische Druck in der wärmeren Partie eine Rolle, dann aber auch das Verteilungsgesetz.

Der bedeutende Einfluß des Aggregatzustandes der reagierenden Stoffe auf Eintritt und Verlauf von Reaktionen ist eine sehr alte chemische Erfahrung. Lösungen herzustellen, wenn ein Stoff in Reaktion treten soll, ist auch für den Organismus ein wichtiges Hilfsmittel, von welchem der ausgiebigste Gebrauch gemacht wird. Andererseits ist Herstellung von Verbindungen festen Aggregatzustandes, von unlöslichen Stoffen oft das beste Mittel, wenn Stoffe aus dem Reaktionsgetriebe ausgeschaltet werden sollen. Auf letzterem Wege lagert die Pflanze ebensowohl Reservematerial zu künftiger Benützung ab (Stärke, Fett) als auch „Sekrete" wie Harze, Terpene, die niemals wieder in den Stoffwechsel eintreten, wie auch Giftstoffe, z. B. Oxalsäure als unlösliches Kalksalz. In Lösung bieten einander zwei Stoffe gleichsam ideal große Oberfläche dar. Eine Annäherung an diesen Fall bildet die möglichst feine Emulsion von nicht mischbaren Flüssigkeiten, welche z. B. bei der Fettresorption im Organismus eine wichtige Rolle spielt.

Die biochemische Bedeutung von Trennungsprozessen wird uns wirksam durch die eben erwähnte Herstellung unlöslicher Verbindungen in der Zelle in verschiedenen Fällen illustriert. Filtrationen, die der Chemiker so häufig zur Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten anwendet, finden wir auch in der lebenden Pflanze als wichtige Beein-

---

1) H. W. FISCHER, Beitr. Biol. d. Pfl., *10*, 133 (1910). — 2) N. A. MAXIMOW, Ber. Botan. Ges., *30*, 52, 293, 504 (1912). — 3) B. LIDFORSS, Die wintergrüne Flora, (Lund 1907). — 4) H. GORKE, Landw. Versuchsstat., *65*, 149 (1906). — 5) MARIE u. GATIN, Botan. Zentr., *122*, 6 (1913). — 6) R. ABEGG, Ztsch. physik. Chem., *26*, 161 (1898). Über Thermoendosmose ferner G. LIPPMANN, Compt. rend., *145*, 104 (1907).

flussung von Reaktionen tätig. Auch die Filtration befördernden Mittel, wie Herstellung einer großen Filterfläche, vollkommene Benetzbarkeit der Filtermembran, sind im Organismus benutzt, wo die vielen Systeme kolloider Trennungsmembranen im Zellplasma, wie F. HOFMEISTER anziehend geschildert hat, höchst wirksame Einrichtungen darstellen. Der Organismus leistet aber noch mehr. Die in Frage kommenden Trennungsmembranen sind, wie es PFEFFER (1) in seinen denkwürdigen osmotischen Untersuchungen darlegte, „semipermeabel"; sie vermögen, wie bereits oben näher auseinandergesetzt wurde, selbst zwischen gelösten Stoffen auszuwählen und so Abtrennungen von Stoffen zu erreichen. Dergleichen geschieht schon bei der Stoffaufnahme durch die Wurzeln im Boden. Zudem ist die Beschaffenheit und Wirkung der Membranen keine konstante, sondern eine variable. Für Gase, die in den Zellflüssigkeiten gelöst sind, gelten dieselben Gesichtspunkte, und es kann Trennung derselben durch semipermeable Membranen voraussichtlich ebenfalls bewerkstelligt werden. Da die Filtermembranen im Zellplasma auch starke Adsorptionswirkungen äußern, so werden endlich auch Abtrennungen durch Zurückhaltung von Stoffen in der Filtermembran zu erwarten sein. Ist eine vollständige Undurchlässigkeit der Membranen für bestimmte Stoffe nicht vorhanden, so wird häufig die verschieden große Filtrationsgeschwindigkeit derselben Konzentrationsdifferenzen und partielle Scheidung erzielen können.

Aber auch Mischungsprozesse sind für Reaktionen innerhalb der Zelle sicher von großer Bedeutung. Mit Recht hat PFEFFER (2) die Protoplasmaströmungen als voraussichtlich wichtiges physiologisches Hilfsmittel in dieser Richtung in Anspruch genommen. Sonst wird auch jeder Diffusionsstrom im Zellsaft, jede aktive oder passive Ortsveränderung von Zellorganen, Ungleichheit von Temperaturen usw. mehr oder weniger als Hilfsmittel für die Mischung von Stoffen innerhalb der Zelle dienen können.

Die Physiologie interessiert schließlich auch die räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen über kürzere oder längere Strecken, da solche Prozesse voraussichtlich zwischen Nachbarzellen sich regelmäßig abspielen werden und selbst die Reizleitung vielfach mit derartigen Vorgängen in Verbindung zu bringen ist. Interessante Versuche über die räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen in einem Rohr verdanken wir LUTHER (3) und SREBNITZKI (4). Weitere messende Verfolgung solcher Vorgänge wäre für die Biologie sehr wünschenswert.

§ 2.

Ionenreaktionen in der lebenden Zelle.

Die zahlreichen Stoffe, welche im Innern der Zelle enthalten sind und sich an den zum Lebensprozesse gehörenden chemischen Reaktionen beteiligen, sind teils ausgesprochene Elektrolyte, teils Stoffe, welche eben noch meßbar dissoziiert (5), oder solche, die nicht nachweislich

1) W. PFEFFER, Osmot. Untersuchungen (Leipzig 1877). — 2) W. PFEFFER, Studien zur Energetik, p. 270 (1892). BIERBERG, Flora, *99*, 52 (1908). Das Hin- u. Herfluten des Plasmas in Mucorhyphen beruht nach A. SCHRÖTER, Flora, *95*, 1 (1905), auf osmotischen und Transpirationswirkungen. HORNE, Bot. Zentr., *114*, 2 (1910). — 3) R. LUTHER, Ztsch. Elektrochem., *12*, 596 (1906). — 4) W. SREBNITZKI, Chem. Zentr. (1911), *II*, 1093. — 5) Daß z. B. Zucker den Charakter von schwach dissoziierten Säuren haben, zeigen die Versuche von E. COHEN, Ztsch. physik. Chem., *37*, 69 (1901), Über Beeinflussung der Verseifung von Äthylacetat durch NaOH bei

dissoziiert sind (Nonelektrolyte). Die Menge der ionisierten Stoffe in Organsäften wurde öfters durch Leitfähigkeitsbestimmungen gemessen. In den Versuchen von DE FOREST HEALD (1), NICOLOSI-RONCATI (2) hat sich ergeben, daß die Säfte von Blättern und Stengeln verschiedener Pflanzen relativ gute Leiter sind, und zwar die Stengelsäfte in höherem Maße als Wurzelsäfte. Es wurde auch der hervorragende Anteil der gelösten Mineralstoffe an dem elektrischen Leitungsvermögen konstatiert. Indem die ionisierten Stoffe in Gewebesäften zum allergrößten Teile Substanzen von geringem Molekulargewicht sind und daher den Gefrierpunkt ihrer Lösungen relativ stark herabsetzen, so gestatten bereits die in der heutigen physiologischen Methodik gut ausgebildeten kryoskopischen Untersuchungsbehelfe (3) eine annähernde aber sehr bequem auszuführende Bestimmung des Ionengehaltes von Gewebesäften. So hat MAQUENNE (4) die Verhältnisse während der Samenkeimung kryoskopisch verfolgt, F. CAVARA (5) die hohen Werte (bis 30 Atmosphären osmotischen Druckes) im Zellsaft von Salzpflanzen festgestellt, und DIXON und ATKINS (6) bestimmten auf thermoelektrischem Wege die Gefrierpunktserniedrigung im Gewebesaft von Laubblättern. Den letztgenannten Autoren zufolge nimmt die Gefrierpunktsdepression des Zellsaftes bei Blättern von der Knospenentwicklung bis zum Herbst deutlich zu. Nach PANTANELLI (7) wird man zu beachten haben, daß Gewebesaft in frisch entnommenem Zustande eine stärkere Gefrierpunktsdepression zeigt als nach einigen Stunden; nach noch längerer Zeit sinkt der Gefrierpunkt neuerdings etwas. Dabei dürften wohl Ionenadsorptionen im Spiele sein. Weitere einschlägige Daten aus diesem immerhin noch auffällig wenig durchforschten Gebiete können den Zusammenfassungen von LIVINGSTON (8) und BOTTAZZI (9) entnommen werden. Auch für die Pflanzenphysiologie wird es künftighin öfters von Bedeutung sein, über osmotischen Druck und Ionengehalt einzelliger Organismen und isolierter Körperzellen experimentelle Daten zu sammeln; in dieser Richtung dürfte eine von HÖBER (10) angegebene Methode zur Leitfähigkeitsbestimmung sehr dienlich sein.

Die Pflanzen nehmen eine große Menge von ionisierten Stoffen aus ihrem Bodensubstrate auf, da die in der verdünnten Bodenlösung enthaltenen wichtigen mineralischen Nährsalze meist so gut wie vollständig elektrolytisch dissoziiert sind. Die Neutralsalze der einwertigen Metalle erreichen ja den Endwert ihres Zerfalles in Ionen bei einer

---

Zuckerzusatz. Mannit ist wirkungslos; Rohrzucker, mehr noch Invert- und Traubenzucker, verringern die katalytische Wirkung der OH'-Ionen durch partielle Neutralisation derselben. Über die Dissoziation von Zucker auch H. EULER, Ber. chem. Ges., *34*, II, 1568 (1901). TH. MADSEN, Ztsch. physik. Chem., *36*, 290 (1901). KULLGREN, Ebenda, *41*, 407; *43*, 701 (1903).

1) FR. DE FOREST HEALD, Science (1902), p. 457; Botan. Gaz., *34*, 81 (1902). — 2) F. NICOLOSI-RONCATI, Botan. Zentr., *110*, 458 (1909). Elektr. Leitfähigkeit d. Bäume: F. WOLFF, Naturwiss. Ztsch. f. Land- u. Forstwirtsch., *5*, 425 (1907). — 3) Vgl. H. FRIEDENTHAL, Zentr. Physiol., *14*, 157 (1900). Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *I*, 498 (1910). P. RONA, Ebenda, *V*, (1). — 4) L. MAQUENNE, Compt. rend., *125*, 576 (1897). — 5) F. CAVARA, Botan. Zentr., *104*, 547 (1906). — 6) H. DIXON u. W. R. G. ATKINS, Proceed. Roy. Soc. Dublin, *12*, 275, 463 (1910); *13*, No. 28 u. 29 (1913). Notes from the Botan. School Trinity College Dublin, *II*, No. 3 (1912). — 7) E. PANTANELLI, Arch. Farm. Sper., *12*, 225 (1911). — 8) B. E. LIVINGSTON, The Rôle of Diffusion and Osmotic Pressure in Plants (Chicago 1903). G. TRINCHIERI, Bull. Orto Bot. Napoli, *9* (1909). Leitfähigkeit von Bacterienkulturflüssigkeiten: M. OKER-BLOM, Zentr. Bact. (I), *65*, 382 (1912). — 9) F. BOTTAZZI, Ergebn. d. Physiol., 7. Jahrg., p. 161 (1908). — 10) R. HÖBER, Pflüg. Arch., *133*, 237 (1910); *148*, 189 (1912); *150*, 15 (1913).

Verdünnung von 1 Grammolekel auf 2000 Liter, sind aber schon in einer Verdünnung von $^{n}/_{1000}$ praktisch völlig elektrolytisch dissoziiert. Bei den aus dem Boden aufgenommenen Ionen handelt es sich vor allem um die Kationen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. um die Anionen SO_4'', NO_3', HPO_4'', Cl', wozu noch eine geringe Menge von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen kommt [1]. Die Kohlensäure der Luft, welche die Pflanzen aufnehmen und verarbeiten, entspricht, im Zellsaft gelöst, wahrscheinlich der Säure H_2CO_3, welche fast nur die Anionen HCO_3' bildet, die sodann im Chlorophyllapparate der Reduktion anheimfallen. Es scheint ferner, daß der Luftsauerstoff nach seiner Aufnahme gleichfalls bald in Ionen übergeht und zur Bildung von OH'-Ionen Anlaß gibt.

In der Zelle spielen sich zahlreiche Ionenreaktionen ab und solche Reaktionen gehören zu den notwendigen Vorgängen im Lebensprozeß. Hierher zählen die in der Bildung von oxalsaurem und phosphorsaurem Kalk bestehenden Ausfällungserscheinungen und viele Lösungserscheinungen. Sehr gewöhnlich verschwinden von außen aufgenommene Ionen in der Zelle und können mit Hilfe der in der analytischen Chemie gebräuchlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden. Diese „Maskierung“ ist z. B. vom Eisen wohl bekannt. In solchen Fällen handelt es sich häufig um Reaktionen, in welchen „komplexe Ionen“ entstehen. Es neigen besonders die mehrwertigen Metallionen sehr stark zu diesem Verhalten, und in Gegenwart von mehrbasischen organischen Säuren (Weinsäure), von Zucker und Kohlenhydraten werden leicht komplexe Metallionen gebildet, in denen das Metall nicht mit Hilfe der gewöhnlichen Ionenreagentien nachgewiesen werden kann.

Zahlreiche Reaktionen in der lebenden Zelle führen zur Neubildung von Ionen aus Nichtelektrolyten. Wenn Alkohole oder Aldehyde in der Zelle zu Säuren oxydiert werden, so müssen zahlreiche $H^{\cdot}$-Ionen und Säureanionen entstehen. Gerade eine sehr häufig und oft massenhaft im Stoffwechsel auftretende Säure, die Oxalsäure, zeigt eine für organische Säuren sehr starke elektrolytische Dissoziation in ihren wässerigen Lösungen [2]. Die mehrbasischen organischen Säuren teilen das Verhalten der Phosphorsäure, mehrere Reihen von Salzen zu bilden, welche verschieden stark ionisiert sind. Diese „stufenweise Dissoziation“ ist bei jenen Salzen am stärksten, bei denen nur 1 H durch ein Metall substituiert ist. Natürlich sind in Lösungen der freien Säuren ebenfalls die entsprechenden Anionen am reichlichsten vertreten, so bei der Phosphorsäure die Ionen H_2PO_4' neben $H^{\cdot}$ [3]. Zu reichlicher Ionenneubildung führen aber auch viele andere Wege, z. B. der Übergang der sehr schwach elektrolytisch zerfallenen Aminosäuren in Ammoniak und Fettsäuren, wie er bei der Bildung von bernsteinsaurem Ammoniak aus Asparagin stattfindet. Auch bei der Bildung von organischen Basen im Stoffwechsel entstehen oft stark ionisierte Substanzen aus Nichtleitern [4].

Wichtig ist die physiologische Bildung von Substanzen, welche in ihren wässerigen Lösungen gleichzeitig $H^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen bilden,

---

1) Aufnahme von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen durch lebendes Plasma: O. W. BARRATT, Ztsch. allgem. Physiol., *5*, 10 (1905). — 2) Die biochemisch sehr wichtigen Dissoziationsverhältnisse organischer Säuren wurden zuerst näher studiert durch W. OSTWALD, Ztsch. physik. Chem., *3*, 170 (1889). P. WALDEN, Ebenda, *8*, 433 (1891). WIGHTMAN u. JONES, Amer. Chem. Journ., *48*, 320 (1912). — 3) Vgl. hierzu W. A. SMITH, Ztsch. physik. Chem., *25*, 144 (1898). R. WEGSCHEIDER, Mon. f. Chem., *23*, 599 (1902); *26*, 1235 (1906). — 4) Affinitätsgröße der Basen: G. BREDIG, Ztsch. physik. Chem., *13*, 289 (1894).

also Säuren und Basen gleichzeitig darstellen. BREDIG und WINKELBLECH (1) haben für solche Elektrolyte die Benennung amphotere Elektrolyte eingeführt. Solche Stoffe sind die Aminosäuren, Xanthinbasen und viele Eiweißkörper. Die Aminosäuren (wie auch Coffein) bilden mehr H'-Ionen als OH'-Ionen, sind also eigentlich sehr schwache Säuren. Von sonstigen amphoteren Elektrolyten wären Metallhydroxyde, Diazoniumhydrat, sowie der bekannte Indicator Methylorange zu nennen.

Zu berücksichtigen ist, daß die Dissoziation schwacher Säuren durch Zusatz von stark ionisierten Neutralsalzen erheblich gesteigert werden kann [ARRHENIUS (2)]. Setzt man zu einer Essigsäurelösung NaCl, so entstehen mehr nichtdissoziierte Natriumacetatmolekel als nichtdissoziierte Chlormolekel, woraus ein Plus an Wasserstoff-Ionen resultiert. Würde man hingegen der Essigsäure Natriumacetat hinzufügen, so käme man zu dem gegenteiligen Effekt. Allgemein wird der Dissoziationsgrad schwacher Säuren oder Basen zurückgedrängt, wenn man ein Neutralsalz mit dem gleichnamigen Anion respektive Kation zusetzt.

Die elektrische Leitfähigkeit und Ionenbildung des Wassers ist sehr gering. Für 18° ist die Ionenkonzentration reinsten Wassers mit $0{,}78 \times 10^{-7}$ Gramm-Ionen pro Liter bestimmt worden, für 25° mit $1{,}05 \times 10^{-7}$ (3). Sie besitzt einen auffallend großen Temperaturkoeffizienten, wird aber durch einen Zusatz von Säuren oder Basen nicht erhöht. Gegenüber sehr schwachen Elektrolyten, wie sie in den Zellsäften so verbreitet vorkommen, fällt jedoch selbst die Ionisierung des Wassers bereits in die Wagschale. Lösungen von Neutralsalzen sehr schwacher Säuren (Essigsäure, Blausäure, Kohlensäure M_2HPO_4) reagieren bekanntlich alkalisch. Man nennt diese Erscheinung hydrolytische Spaltung (4) und erklärt sie durch die Annahme, daß das Wasser als Säure mit dem betreffenden Salz reagiert, z. B. $NaCOO \cdot CH_3 + H_2O = NaOH + COOH \cdot CH_3$, d. h. die Lösung verhält sich ebenso als ob Natronlauge und Essigsäure gleichzeitig anwesend wären. Nun ist aber NaOH ein starker Elektrolyt, die Essigsäure hingegen sehr wenig in Ionen gespalten, woraus sich ergibt, daß ein Quantum freier OH'-Ionen vorhanden sein muß. Trinatriumphosphat dürfte sogar überhaupt nicht in einer Lösung von $Na_3PO_4 + H_2O$ vorhanden sein, sondern so gut wie vollständig in Na_2HPO_4 und NaOH hydrolysiert sein. Ähnliches gilt von Salzen schwacher Basen mit starken Säuren. Wahrscheinlich ist die normale sogenannte „Alkalescenz" des lebenden Protoplasmas auf hydrolytische Spaltungen zurückzuführen.

---

1) BREDIG u. WINKELBLECH, Ztsch. Elektrochem., *6*, 33 (1899). J. WALKER, Proceed. Roy. Soc. Lond., *73*, 155 (1904); Ztsch. physik. Chem., *51*, 706 (1905). H. LUNDÉN, Journ. Biol. Chem., *4*, 267 (1908). L. MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *33*, 182 (1911). — 2) SV. ARRHENIUS, Ztsch. physik. Chem., *31*, 199 (1899); Ztsch. Elektrochem., *6*, 10 (1899). — 3) W. NERNST, Theoret. Chem., 6. Aufl., p. 518 (1909); Ztsch. physik. Chem., *14*, 155 (1894). SV. ARRHENIUS, Ebenda, *11*, 824 (1893). W. OSTWALD, Ebenda, *11*, 521 (1893). G. BREDIG, Ebenda, p. 828. — 4) J. SHIELDS, Ztsch. physik. Chem., *12* (1893). G. BRUNI u. A. MANUELLI, Ztsch. Elektrochem., *11*, 554 (1905). A. NAUMANN u. A. RÜCKER, Journ. prakt. Chem., *74*, 209 (1906). A. ROSENSTIEHL, Compt. rend., *144*, 1284 (1907); Bull. Soc. Chim. Fr. (4), *1*, 879 (1907). B. L. VANZETTI, Gaz. chim. ital., *38*, II, 98 (1908). P. PFEIFFER, Ber. Chem. Ges., *40*, 4036 (1907). Die Wirkungen des Wassers als schwache Säure oder Base waren im Prinzip schon von H. ROSE, Pogg. Ann., *83*, 132, 147 (1851), erkannt worden.

Wohl die allermeisten Reaktionen im Organismus vollziehen sich unter der Wirkung und der Beteiligung der Ionen des Wassers. Diese Tatsache ist von größter Bedeutung für die Ökonomie im Haushalte der lebenden Zelle, indem sich derartige Reaktionen unter sehr geringem Energieaufwande vollziehen lassen. Alle Hydratationen und Anhydrierungen in ihren mannigfachen Erscheinungsformen, ja vielleicht selbst Oxydationsprozesse, zählen hierher. Deswegen ist die quantitativ messende Verfolgung der Konzentrationen von Wasserstoffionen und OH′-Ionen für die Physiologie sehr wichtig, die leider bisher auf botanischem Gebiete recht vernachlässigt ist. Besonders gut ausgebildet ist die Methodik der Bestimmung der Wasserstoffionen. Wohl umständlicher, aber sehr genau führt die Verwendung der NERNSTschen Gasketten (Wasserstoffkonzentrationsketten) zum Ziele (**1**). Sehr scharf sind sodann die Methoden, welche die später zu erörternde katalytische Wirkung der H˙-Ionen auf spaltbare Substanzen als Prinzip haben, und aus der Zahl dieser Methoden ragt besonders die durch BREDIG und FRÄNKEL (**2**) angegebene hervor, welche die Spaltung des Diazoessigsäureäthylesters in Stickstoff und Glykolsäureäthylester durch H˙-Ionen benützt. In neuester Zeit hat sich jedoch dank der Bemühungen von FRIEDENTHAL (**3**), SÖRENSEN (**4**), MICHAELIS und RONA (**5**), SALM (**6**) und anderen Forschern die Farbstoffindicatorenmethodik so sehr vervollkommnet, daß man mit Hilfe geeigneter Indicatoren die H˙-Ionenkonzentration innerhalb enger Grenzen durch den Farbumschlag bestimmen kann.

Die nachfolgende, einer Darstellung der einschlägigen Verhältnisse durch KANITZ (**7**) entlehnte Tabelle benützt 0,1%ige Farbstofflösungen, die zu 1 Tropfen auf 10 ccm der zu untersuchenden Lösung verwendet werden (GRÜBLERsche Präparate). Beobachtung im durchfallenden Licht und bei Zimmertemperatur.

(Siehe Tabelle S. 76.)

Die Indicatorenmethode ist besonders für die Bestimmung des Gehaltes an OH′-Ionen wertvoll, weil hier andere genaue Methoden nicht in dem Maße ausgebildet sind, wie für die Bestimmung der H˙-Ionenkonzentration. In den überaus kritischen Untersuchungen von SÖRENSEN wird man weitere Anleitung zur Benützung von Indicatoren für biochemische Zwecke finden. Bemerkt sei hier nur, daß der Einfluß von Neutralsalzen in der Lösung bei manchen Farbstoffen (Methylviolett, Mauvein) sehr bedeutend ist. Bei SÖRENSEN ist auch näheres über den Einfluß von Toluol- und Chloroformzusatz, Eiweißstoffen usw. einzusehen. Die Methode eignet sich ferner, falls die Farbstoffe in lebende Zellen eindringen dazu, um die Zellsaft- und Vacuolenflüssigkeit zu prüfen. Für einschlägige tierphysio-

---

1) Vgl. L. v. ROHRER, Pflüg. Arch., *86*, 586 (1901). H. FRIEDENTHAL, Abderhaldens Handb. d. biochem. Untersuch.meth., *I*, 552 (1910). L. MICHAELIS, Ebenda, *5*, 500 (1911). — **2**) W. FRÄNKEL, Ztsch. physik. Chem., *60*, 202 (1907). L R. FRESENIUS, Ztsch. physik. Chem., *80*, 481 (1912). — **3**) H. FRIEDENTHAL, Ztsch. allgem. Physiol., *1*, 56 (1901); *4*, 44 (1904). Arbeiten a. d. Gebiet der exp. Physiol. (Jena 1908) und l. c. Abderhaldens Handb. — **4**) S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. tr. Carlsberg, *8*, 1, 396 (1909); Biochem. Ztsch., *21*, 201 (1909); Ergebn. d. Physiol., *12*, 398 (1912). — **5**) L. MICHAELIS u. P. RONA, Ztsch. Elektrochem., *14*, 251 (1908). — **6**) E. SALM, Ztsch. physik. Chem., *57*, 471 (1906). M. HANDA, Ber. Chem. Ges., *42*, 3179 (1909). Sv. PALITZSCH, Biochem. Ztsch., *37*, 131 (1911); Ebenda, p. 116. (H˙-Ionen im Seewasser) Compt. rend. Labor. Carlsberg, *10*, 162 (1911). — **7**) A. KANITZ in Handbuch der Biochemie des Menschen von OPPENHEIMER, *I*, 60 (1908). P. RONA, Abderhaldens Handb. d. biochem. Untersuch.meth., *V*, 317 (1911) u. 1095 (1912).

	Mauvein	Kongorot	Alizarin-sulfosaures Natron	Rosolsäure	Phenol-phthalein	α-Naphthol-benzoin	Tropaeolin 0	Trinitro-benzol	Benzo-purpurin	Safranin
H 2n	gelb	blau	gelbgrün	gelb	farblos	bräunlichgelb	gelb	farblos	blau	blau
H n	grün	"	"	"	"	"	"	"	blauviolett	lila
H $^{n}/_{10}$	grünblau	"	"	"	"	"	"	"	violett	rosenrot
H $^{n}/_{100}$	blau	"	"	"	"	"	"	"	"	"
H $^{n}/_{1000}$	violett	"	"	hellbräunlich	"	"	"	"	rotviolett	"
H $^{n}/_{10000}$	"	**violett**	"	"	"	"	"	"	rosa	"
H $^{n}/_{100000}$	"	scharlach	**braun**	"	"	"	"	"	gelb, Stich nach Rot	"
H $^{n}/_{1000000}$	"	"	**rot**	"	"	"	grüngelb	"	"	"
H $^{n}/_{10000000}$ } OH **neutral**	"	"	"	**rosa**	"	"	"	"	"	"
OH $^{n}/_{1000000}$	"	"	"	**rot**	"	"	"	"	"	"
OH $^{n}/_{100000}$	"	"	"	"	**rosa**	"	"	"	"	"
OH $^{n}/_{10000}$	"	"	"	"	**rot**	**grün**	"	"	"	"
OH $^{n}/_{1000}$	"	"	lila	"	"	**grünblau**	"	"	"	"
OH $^{n}/_{100}$	"	"	violett	"	"	"	**orange**	"	"	"
OH $^{n}/_{10}$	"	"	"	"	"	"	rotorange	orange	"	"
OH n	violettrot	"	"	rot, langs. heller	rot, schnell farblos	"	"	rotorange	**rosa**	"
OH 2n	gelbrot	"	"	rot, schnell farblos	rot einfallend, gleich darauf farblos	"	"	fast farblos	"	**violett**

logische Resultate wäre die ausführliche Arbeit von HENDERSON (1) noch zu vergleichen.

Die Bedingungen zur Ionenbildung innerhalb der lebenden Zellen sind deshalb außerordentlich günstig, weil stets Wasser mit seiner außerordentlich hohen dissoziierenden Kraft (2) (Dielektrizitätskonstante 81, 12) als Lösungsmittel in Betracht kommt; in organischen Solventien ist die Ionisierung sehr bedeutend geringer (3). In einer Flüssigkeit von höherer Dielektrizitätskonstante als Wasser könnte Wasser möglicherweise in seine Ionen zerfallen (4).

Die Bedeutung der Ionisation für die Diosmose bedarf noch eingehender Untersuchungen. Dort wo bestimmte Ionen durch Komplexbildung in andere Ionen übergehen, wird der Einstrom neuer Ionen der ersten Art in in die Zelle bestimmt gefördert werden müssen. Die diosmotisch wirksame Membran braucht, wie OSTWALD ausgeführt hat, nicht Kation und Anion eines Salzes in gleichem Maße hindurchzulassen. Eine Ionentrennung erfolgte aber in solchen Fällen durch die semipermeable Membran nicht, sondern das Salz diosmiert dann überhaupt nicht nachweisbar. Man kann aber durch Zusatz eines zweiten Salzes, dem eines der Ionen gemeinsam ist, die Osmose des passierenden Stoffes tatsächlich ermöglichen; nur diosmieren dann nicht die betreffenden Ionen, sondern nicht gespaltene Molekel, welche infolge der Herabsetzung der Dissoziation jetzt reichlicher zugegen sind.

Auf die Bedeutung der Produktion der als Katalysatoren sehr wirksamen Wasserstoffionen werden wir noch zurückzukommen haben.

§ 3.

Reaktionsgeschwindigkeit (5).

In homogenen Medien verlaufen die Reaktionen zwischen Ionen, wie aus den Tatsachen der analytischen Chemie wohl bekannt ist, mit unmeßbar großer Geschwindigkeit und sind momentan beendet. Es frägt sich nun wie in den kolloiden Medien der lebenden Zelle die Verhältnisse bezüglich der Ionenreaktionen liegen. Einmal spielt in derartigen Medien, wie ARRHENIUS (6) gezeigt hat, die innere Reibung des Lösungsmittels eine Rolle, indem mit Steigerung derselben das Leitvermögen nachweisbar vermindert wird. Bei sehr schwach dissoziierten Elektrolyten wird dieser Faktor gewiß in Betracht zu ziehen sein. Außer diesem die Ionenkonzentration vermindernden Einfluß ist aber weiter die Verlangsamung der Diffusion durch kolloide Medien nicht zu vernachlässigen. Der Diffusionswiderstand vergrößert sich, wie bereits erwähnt (p. 44), mit Zunahme der Konzentration von Gallerten in meßbarem Grade.

Die Reaktionen zwischen Molekeln verlaufen nun, wie speziell die organische Chemie gelehrt hat, in der Regel auch in homogenen Medien

---

1) L. J. HENDERSON, Ergebn. d. Physiol., 8. Jahrg., p. 254 (1909). HENDERSON u. O. F. BLACK, Amer. Journ. Physiol., *18*, 250 (1907). — 2) Nur vom Formamid übertroffen: P. WALDEN, Bull. Ac. Pétersbourg (1911), p. 1055. — 3) Viele neue Bestimmungen von D bei P. WALDEN, Ztsch. physik. Chem., *70*, II, 569 (1910), wo auch der Einfluß bestimmter Atomgruppen („Dielektrophore") auf die Größe von D behandelt wird. — 4) W. C. D. WHETHAM, Phil. Mag. (5), *44*, 1 (1897). — 5) Außer den Handbüchern der allgemeinen Chemie von NERNST und OSTWALD wäre besonders zu nennen: BREDIG, Ergebn. d. Physiol., 1. Jahrg., *I*, 146 (1902). F. F. BLACKMAN, Brit. Assoc. Adv. Science (Dublin 1908), Address to the Bot. Sect. L. JOST, Biolog. Zentr., Nr. 8 (1906). H. EULER, Pflanzenchemie, *II*, 39 (1909). — 6) SV. ARRHENIUS, Ztsch. physik. Chem., *9*, 487 (1892).

viel langsamer als die Ionenreaktionen, so daß es leicht ist, den Fortgang der Reaktion zu verfolgen, falls man keine zu hohe Temperatur auf das Reaktionsgemisch einwirken läßt. Solche molekulare Reaktionen sind nun die meisten wichtigen Reaktionen, durch welche sich der Abbau und auch der Aufbau der Kohlenhydrate, Fette, Eiweißkörper, Glucoside und vieler anderer wichtiger Körperbestandteile der Pflanze vollzieht. Deswegen ist das Studium der Kinetik der chemischen Reaktionen von allerhöchster Bedeutung für die Biologie.

Man mißt den Reaktionsverlauf praktisch zeitlich durch die in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge. Als Zeiteinheit gilt 1 Minute, die Substanzmenge wird in Grammolekeln pro Liter gerechnet. Zur Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeit (RG.) entnimmt man nach Verlauf bestimmter Zeitintervalle eine Probe des Reaktionsgemisches und bestimmt die noch vorhandene Substanzmenge durch Titration, Polarisation, Refraktion, colorimetrisch, dilatometrisch usw., wie es der gegebene Fall am besten gestattet.

Es gilt die Regel, daß chemische Vorgänge nicht mit gleichförmiger Geschwindigkeit verlaufen, sondern daß die Geschwindigkeit der Reaktion mit sinkender Konzentration des Ausgangsmaterials abnimmt. Besonders häufig ereignet sich der Fall, daß die RG. in jedem Momente bei konstanter Temperatur der ersten Potenz der noch unverwandelten Substanzmenge einfach proportional ist. Der erste Vorgang, welcher als diesem Gesetze folgend erkannt worden ist, war die Spaltung des Rohrzuckers in seine Komponenten Traubenzucker und Fruchtzucker durch verdünnte Mineralsäuren [WILHELMY, 1850 (1)]. Es hat sich nun ergeben, daß dies allgemein stattfinden muß, wenn nur eine einzige Substanz des Reaktionsgemisches ihre Konzentration ändert. Wir nennen solche Reaktionen nach dem Vorschlage von VAN 'T HOFF unimolekulare Reaktionen oder Reaktionen erster Ordnung. Für unsere Meßinstrumente sind diese Vorgänge relativ bald an ihrem Ende angelangt. Wenn das Zehnfache der zur Umsetzung des halben Ausgangsmaterials nötigen Zeit verflossen ist, so ist die noch vorhandene Konzentration bereits kleiner als 0,001 der Anfangskonzentration.

Graphisch muß sich das Gesetz der unimolekularen Reaktionen deswegen, weil die RG. der wirksamen (nämlich der noch vorhandenen) Substanzmenge proportional abnimmt, durch eine logarithmische Kurve darstellen lassen. Auch zur experimentellen Prüfung des Reaktionsverlaufes führt man die Grundgleichung des Vorganges

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

wobei a die Ausgangsmenge, x die nach t Minuten zersetzte Substanzmenge und der Differentialquotient den aus der Mechanik bekannten Ausdruck für die Geschwindigkeit bedeutet. Integriert ergibt diese Gleichung

$$k = \frac{1}{t}\ \ln \frac{a}{a-x} \text{ oder } \frac{1}{0{,}4343 \cdot t} \cdot \log \frac{a}{a-x},$$

in welcher letzteren Form die Größe $\log \frac{a}{a-x}$ experimentell leicht bestimmt werden kann.

---

1) L. WILHELMY, Pogg. Ann., *81*, 413 (1850). OSTWALDS Klassiker der exakt. Wiss., *29* (1891).

Es ist leicht ersichtlich, daß, wenn auch die anfänglichen Konzentrationen verschieden sind, bei den unimolekularen Reaktionen die Zeiten gleicher prozentischer Umsetzung gleich sein müssen. Auch ist es verständlich, daß solche Vorgänge theoretisch nur assymptotisch sich dem Nullwert der Geschwindigkeit, d. h. dem Ende der Reaktion, nähern können und $\frac{dx}{dt}$ gleich 0 wird, wenn $t = \infty$.

Sind zwei Stoffe in den Anfangskonzentrationen a und a′ gegeben und betragen die nach t Minuten zersetzten Substanzmengen x und x′, so verwandelt sich unsere oben gegebene Geschwindigkeitsgleichung in $\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(a'-x')$. Setzen wir die Konzentrationen $a = a'$ und $x = x'$, so wird die Gleichung zum Ausdrucke des Geschwindigkeitsgesetzes für den Fall, daß zwei Stoffe gleichzeitig ihre Konzentration ändern:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2,$$

d. h. die RG. ist bei bimolekularen Reaktionen oder Reaktionen zweiter Ordnung der zweiten Potenz der Differenz: Anfangskonzentration weniger der nach t Minuten zersetzten Stoffmenge proportional. Die Bedingung $a = a'$ ist erfüllt, wenn wir äquivalente Mengen beider Stoffe anwenden, so daß gleiche Molekülzahlen in gleichen Volumteilen gegeben sind. Durch Integration geben wir der Gleichung die praktisch verwendbare Form:

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x}.$$

Fig. 2.

Wir sehen sofort, daß die Geschwindigkeitskonstante hier von der Anfangskonzentration a nicht unabhängig ist, sondern derselben umgekehrt proportional ist. Die Zeiten gleicher prozentischer Umsetzung verhalten sich umgekehrt wie die Anfangskonzentrationen.

In analoger Weise leiten wir das Geschwindigkeitsgesetz für trimolekulare bis n-molekulare Reaktionen ab und sehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten immer ganzen Potenzen der noch nicht umgesetzten Substanzmengen proportional sind. Dabei ist aber nie zu vergessen, daß die Temperatur des Systems konstant erhalten werden muß.

Für die Biochemie sind einstweilen nur die Reaktionen erster und zweiter Ordnung von Bedeutung. Zu den unimolekularen Reaktionen gehören alle Zucker- und Glucosidspaltungen [1]; bimolekulare Reaktionen sind vor allem die Verseifungen von Estern [2], wo sich sowohl die Konzentration des Esters, als jene der verseifenden Substanz (Alkali, Säure) ändern muß. Trimolekulare Reaktionen kennt man bisher nur in wenigen

1) Beispiele: Maltosespaltung: A. v. Symond, Ztsch. physik. Chem., *27*, 385 (1898). Salicinspaltung: A. Noyes u. W. J. Hall, Ebenda, *18*, 240 (1895). M. A. Rosanoff, Clark u. Sibley, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1911 (1911). — 2) Hierzu E. Petersen, Ztsch. physik. Chem., *16*, 385 (1895).

Fällen aus der theoretischen Chemie, aus der Biochemie noch gar nicht. In der Physiologie ist es nicht selten möglich, aus der Konstruktion des Kurvenverlaufes für einen Vorgang die ersten Anhaltspunkte zur richtigen Beurteilung des Grundgesetzes für denselben zu gewinnen. Wie die vorstehend für uni-, bi- und trimolekulare Reaktionen entworfenen Kurven zeigen, hat jede Kurve ihre charakteristischen Eigentümlichkeiten. Vor allem wird man sehr viele biologische Vorgänge finden, welche ein logarithmisches Verlaufsgesetz einhalten. Man darf wohl dann stets annehmen, daß die wirksame („aktive") Menge sich mit der Zeit oder einem anderen Faktor proportional ändert und in den meisten Fällen wird man auf die Veränderung nur einer einzigen Substanz daraus schließen können. Diese Überlegungen gelten auch für die zahlreichen Befunde, in welchem das „Weber-Fechnersche Gesetz" aufgefunden wurde. Natürlich wird man aus gewissen formalen Ähnlichkeiten keinen verfrühten Schluß auf wesentliche Beziehungen ziehen dürfen (1).

Betreffs der wohl zu beachtenden Unsicherheiten in der Aufstellung von Beziehungen zwischen dem Verlaufsgesetz einer Gesamtreaktion und den Gesetzen der dieser subsumierten Einzelreaktionen sei auf eine Arbeit von Brunner (2) verwiesen.

Die hier besprochenen Molekularreaktionen verlaufen nicht nur nach einer Richtung, nach der Spaltung eines zusammengesetzten Stoffes oder nach der Verseifung eines Säureesters, sondern müssen theoretisch als umkehrbar gelten. So gilt die Gleichung der Verseifung des Essigsäureäthylesters

$$C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_3 + H_2O = COOH \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot OH$$

nicht nur als statische Gleichung, sondern auch als dynamische, als Ausdruck der Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen Ester und Wasser einerseits und Säure und Alkohol andererseits. Wenn also die Verseifungsgeschwindigkeit im Laufe der Spaltung so gering geworden ist, daß wir sie nicht mehr messen können, so werden wir nach der dynamischen Auffassung sagen müssen, daß die Geschwindigkeit der Esterbildung zu dieser Zeit so sehr angewachsen ist, daß sie der Spaltungsgeschwindigkeit gleichkommt und die Esterbildung und Esterspaltung in gleichen Zeiten gleiche Beträge aufweisen. Wir schreiben die Gleichung, um diesen Gedanken auszudrücken, dann mit dem Doppelpfeil verbunden:

$$H_2O + C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_3 \rightleftarrows COOH \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot OH$$

Unter der Voraussetzung, daß während der Reaktion an dem System nichts geändert wird, ist das Verhältnis der Produkte der aktiven Mengen: Essigsäure $\times$ Alkohol : Ester $\times$ Wasser im Gleichgewicht für die betreffende Reaktion eine charakteristische Größe. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Spaltungs- und Esterbildungsvorganges ist diese charakteristische Gleichgewichtskonstante. Sie hängt bei den im Organismus vorkommenden Reaktionen ohne bedeutenden Wärmeumsatz von der Temperatur nur in geringem Maße ab. Nimmt man jedoch die Spaltungsprodukte durch einen zweiten Prozeß stetig hinweg, so schreitet der Spaltungsprozeß immer weiter fort, je vollständiger die Spaltungsprodukte verschwinden. Bei dieser Gleichgewichtsverschiebung wird allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit in ihrem Gesetze nicht

---

1) Th. Paul, Biochem. Ztsch., *18*, 1 (1909). — 2) E. Brunner, Ztsch. physik. Chem., *52*, 89 (1905).

tangiert, weil sie nur von der jeweilig vorhandenen Konzentration des Esters abhängt.

Solche Vorgänge sind von großer biologischer Bedeutung. Durch Verhinderung der Abfuhr oder Verarbeitung der gebildeten Reaktionsprodukte sehen wir biochemische Prozesse, wie die Kohlensäureassimilation nach Verhinderung der Stärkeentleerung durch Abschneiden der Blätter, oder die Stärkehydrolyse in Endospermen nach Entfernung des zuckerkonsumierenden Embryos zum Stillstand kommen. Man kann aber, wie HANSTEEN und PFEFFER (1) gezeigt haben, speziell in letzterem Falle auch an isolierten Endospermen Entleerung herbeiführen, wenn man für einen genügend raschen Diffusionsstrom sorgt, welcher den gebildeten Zucker entfernt. Anscheinend wird in dem komplizierten Spiel der in der Zelle nebeneinander verlaufenden Reaktionen äußerste Sorgfalt darauf verwendet, die gebildeten Produkte auf passendem Wege zu entfernen. Viele Reaktionen der organischen Synthese im Laboratorium geben nur deswegen schlechte Ausbeute, weil die Reaktionsprodukte dem Prozesse ein vorzeitiges Ende bereiten. Doch liegen sowohl in der Zelle wie in letzterem Falle die Verhältnisse so einfach nicht, als daß eine Gleichgewichtsverschiebung im erwähnten Sinne allein für den Effekt verantwortlich zu machen wäre, weil nicht nur „Gegenwirkungen", sondern auch „Nebenreaktionen" mit in Betracht kommen.

T e m p e r a t u r u n d R e a k t i o n s g e s c h w i n d i g k e i t. „Bei weitem die meisten Reaktionen zeigen durch ein Ansteigen der Temperatur um 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit. Auch die Menge ausgeatmeter Kohlensäure, die Respiration bei Weizen, Lupine und Syringe zeigt zwischen 0° und 25° eine Beschleunigung, die für 10° auf eine das Zweiundeinhalbfache der Geschwindigkeit betragende Leistung hinauskommt." Mit diesen Worten hat VAN 'T HOFF (2) die von ihm zuerst näher gewürdigte in Chemie und Biologie gleichbedeutsame Beziehung zwischen Temperatur und chemischen Prozessen charakterisiert. Dieser seither als VAN 'T HOFFsche Regel oder Reaktionsgeschwindigkeitstemperatur (RGT.)-Regel bekannt gewordene gesetzmäßige Zusammenhang hat sich weitgehend bestätigt. Es wird unsere Aufgabe sein in der Darlegung der einzelnen biochemischen Vorgänge auf die einschlägigen Feststellungen hinzuweisen. Hier muß aber bereits bemerkt werden, daß selbst biologische Vorgänge kompliziertester Art (Wachstum, Zellteilung) die RGT.-Regel in unverkennbarer Weise befolgen. Natürlich kann man ihren Geltungsbereich hier nur innerhalb der Temperaturgrenzen 0°—30° oder wenig höher untersuchen, während chemische Versuche für zahlreiche Reaktionen die Geschwindigkeitszunahme mit der Temperatur bis 3—500° verfolgen konnten. KANITZ (3), HERZOG (4) und andere Forscher haben zahlreiche biologische Belege für die Temperaturregel erbracht.

---

1) HANSTEEN, Flora (1894), Erg.-Bd., p. 419; PFEFFER, Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. (1893), p. 422. — 2) J. H. VAN'T HOFF, Chem. Dynamik, p. 224 (1898). M. TRAUTZ, Ztsch. physik. Chem., *76*, 129 (1911). — 3) A. KANITZ, Ztsch. Biolog., *52*, 183 (1909); Biolog. Zentr., *27*, 11 (1907) für pulsier. Vacuolen; Ztsch. Elektrochem. (1905), Nr. 42, für Kohlensäureassimilation; Ebenda (1907), p. 707; Ztsch. physik. Chem., *70*, II, p. 198 (1909). — 4) R. O. HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 149 (1903); Ztsch. Elektrochem., *11*, 820 (1905). R. ABEGG, Ebenda, p. 823. O. PROCHNOW, Dissert. (Berlin 1908). K. PETER, Arch. Entwickl.mech., *20*, 130 (1905). L. WOODRUFF u. BAITSELL, Amer. Journ. Physiol., *29*, 147 (1911). CH. D. SNYDER, Ebenda, *28*, 167 (1911). DEMOLL u. STROHL, Biolog. Zentr., *29*, 427 (1909).

VAN 'T HOFF bemerkt selbst, daß in der großen Mehrheit der bisher beobachteten Fälle das Geschwindigkeitsverhältnis für 10° mit steigender Temperatur abnimmt. Ähnliches beobachtete man auch bei physiologischen Vorgängen bereits innerhalb der unschädlichen Temperaturen in der Regel sehr deutlich, was, wie COHEN-STUART (1) mit Recht hervorhebt, meist absichtlich oder unabsichtlich unbeachtet gelassen wird, und durchaus keine Abweichung von der RGT.-Regel darstellt. Nach COHEN-STUART wäre es vorzuziehen nicht die Q_{10}-Werte direkt zu vergleichen, sondern die Kurven, die sich aus der Veränderlichkeit derselben mit steigender Temperatur ergeben.

Dabei zeigen die Lebensvorgänge sehr häufig ein Verhalten, welches anscheinend der Temperatur-Proportionalitätsregel widerspricht. Es nimmt nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit nur bis etwa 33—35° C mit der Temperatur zu, erreicht da ihr Maximum und sinkt sodann herab, um mit Eintritt des Hitzetodes bei 41—45° C den Nullpunkt zu erreichen. Dieses sogenannte „Temperaturoptimum ist zuerst durch BLACKMAN (2) mit seinen Mitarbeitern MISS MATTHAEI und SMITH in seinem Zustandekommen aufgeklärt worden. Außer dem fördernden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktionen in der lebenden Zelle werden seitens der steigenden Temperatur immer auch Prozesse beschleunigt, welche mit einer Herabsetzung der Funktionen verbunden sind, mit Stoffzerfall ohne ausreichenden Ersatz. Mit diesen Einflüssen muß sich die RGT.-Regel kreuzen. Je schneller z. B. der Vorrat an den zur Atmung nötigen Stoffen bei höherer Temperatur sich vermindert, desto weniger kann sich die Reaktionsbeschleunigung des Oxydationsprozesses selbst bemerklich machen. Drücken wir die Quantität der zur Atmung nötigen Stoffe in ihrer Abnahme mit steigender Temperatur durch die Kurve AB aus, die RGT.-Regel der Atmung durch die Kurve OP, so sehen wir ohne weiteres, wie durch Superposition beider Kurven in C ein Temperaturoptimum entstehen muß, obwohl die Atmung der RGT-Regel folgt. Ein wirkliches Optimum existiert somit nicht. Die von AMSTEL und ITERSON (3) gegen BLACKMANS Auffassungen erhobenen Bedenken sind wohl grundlos und wurden hinreichend durch die Untersuchungen von KUYPER (4) entkräftet. COHEN-STUART und KANITZ ist jedoch vollkommen zuzustimmen in der Meinung, daß eine exakte Prüfung der BLACKMANschen Theorie derzeit unmöglich ist, weil die Abhängigkeit der Einzelprozesse von der Temperatur physiologisch unentwirrbare Komplexe darstellt.

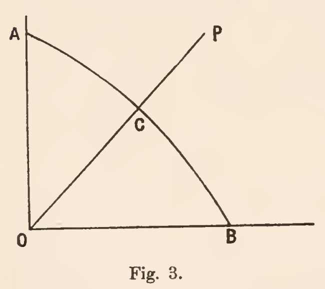


Fig. 3.

1) C. P. COHEN-STUART, Kgl. Akad. Amsterdam (1912), p. 1159 (26. April). — 2) F. F. BLACKMAN, Ann. of Botan., *19*, 281 (1905). Miss G. MATTHAEI, Phil. Trans. Lond., B, *197*, 47 (1904). A. M. SMITH, Ann. Roy. Botan. Gardens Peradeniya, *3*, II, 305 (1906). — 3) J. VAN AMSTEL u. G. VAN ITERSON jun., Akad. Amsterdam, *19*, 106 (1910); Botan. Zentr., *116*, 279 (1911). G. VAN ITERSON, Act. 3. Congr. internat. Botan., *II*, 1 (1912). — 4) J. KUYPER, Rec. Trav. botan. Néerland, *7* (1910); Ann. Jard. Botan. Buitenzorg, (2) *9*, 45 (1911). Über „Optimum" L. ERRERA, Recueil d'Oeuvres, *4*, 338 (1910), eine bis zum Jahre 1896 reichende Literaturübersicht liefernd.

Nach H. v. Halban (1) sind die unimolekularen Reaktionen viel unabhängiger von der Temperatur als die Reaktionen höherer Ordnung.

Während mit der Erhöhung der Temperatur sich wohl die Geschwindigkeit der Reaktion ändert, nicht aber das Reaktionsgleichgewicht, finden wir bei der Einwirkung anderer Faktoren auf biochemische Reaktionen die Gleichgewichtskonstante durchaus nicht immer unverändert. Nur bei der im nächsten Paragraph ausführlich zu behandelnden katalytischen Reaktionsbeeinflussung handelt es sich um eine reine Geschwindigkeitsänderung des Reaktionsverlaufes. Zusatz von Neutralsalzen beschleunigt und verzögert den Verlauf vieler Reaktionen. Ostwald (2) fand die Einwirkung von Mineralsäuren auf Ca- und Zn-Oxalat durch Zusatz von Alkalisalzen beschleunigt. Nach Arrhenius (3) erniedrigen andererseits die Neutralsalze die Verseifungsgeschwindigkeit von Basen. Die Rohrzuckerinversion wird durch Neutralsalze gefördert [Spohr (4), Arrhenius (5)]. Die Natur des Lösungsmittels ändert ebensowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als das Reaktionsgleichgewicht (6). Hier kommt die ionisierende Wirkung des Lösungsmittels, ferner der Einfluß des Lösungsmittels auf die Bildung von Molekularkomplexen, wie Doppelmolekülen, sehr in Betracht (7).

Erhöhter Druck hat nur relativ sehr geringe Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge (8), sobald es sich um Flüssigkeiten handelt. Bei Gasen steigert der Druck die Konzentration (Dichte) und erhöht dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit.

In der Zelle pflegen sich die Reaktionen nicht in homogenen Systemen, sondern in heterogenen Gebilden abzuspielen, welche aus kolloidalen Membranen verschiedener Durchlässigkeit, Hydrosolen, Salzlösungen usw. bestehen. Deswegen kommt für die Reaktionsgeschwindigkeiten noch der Einfluß der Begrenzungsoberflächen in Betracht. Schon C. F. Wenzel, der erste Chemiker, welcher sich um die Erforschung der chemischen Kinetik bemühte, fand 1777, daß die lösende Wirkung von Säuren auf Metalle unter sonst gleichen Bedingungen der Berührungsfläche proportional ist. Im Protoplasma, mit seinen kolloiden Strukturen, gehen nun alle Reaktionen an einer relativ enorm großen Oberfläche vor sich, und dieser reaktionsbeschleunigende Faktor ist gewiß von höchster Bedeutung für den Ablauf der chemischen Reaktionen in der Zelle. Dazu kommt noch, daß wir den Hydrosolen selbst, wie die Untersuchungen Bredigs an kolloidalen Metalllösungen gelehrt haben, Oberflächenwirkungen in analogem Sinne zuzuschreiben haben.

In heterogenen Systemen ist, wie Nernst (9) näher ausgeführt hat,

---

1) H. v. Halban, Ztsch. physik. Chem., *67*, 129 (1909). — 2) Ostwald, Journ. prakt. Chem., *23*, 209. — 3) Sv. Arrhenius, Ztsch. physik. Chem., *1*, 110. G. Poma, Gaz. chim. ital., *41*, I, 353 (1911). — 4) Spohr, Ztsch. physik. Chem., *2*, 194. — 5) Sv. Arrhenius, Ztsch. physik. Chem., *4*, 226. — 6) Hierzu noch: G. Genarri, Ztsch. physik. Chem., *19*, 436 (1896). N. Menschutkin, Ebenda, *34*, 157 (1900). E. Cohen, Ebenda, *28*, 145 (1899), f. Rohrzuckerinversion in Alkoholwasser. G. Buchböck, Ebenda, *34*, 229 (1900). H. Euler u. B. af Ugglas, Arkiv f. Kemi, *3*, 1 (1909). — 7) Hierzu: H. v. Halban u. A. Kirsch, Ber. Chem. Ges., *45*, 2418 (1912). G. Poma u. B. Tanzi, Gazz. chim. ital., *42* I, 425 (1912). — 8) Hierzu: A. Bogojawlensky u. G. Tammann, Ztsch. physik. Chem., *23*, 13 (1897), und bes. V. Rothmund, Ebenda, *20*, 168 (1896). — 9) W. Nernst, Theoret. Chem., 6. Aufl. (1909), p. 579; Ztsch. physik. Chem., *47*, 52 (1904). E. Brunner, Ebenda, p. 56. F. Haber, Ztsch. Elektrochem., *10*, 156 (1904). H. Goldschmidt u. Messerschmidt, Ztsch. physik. Chem. *31*, 235 (1899). H. Goldschmidt, Ztsch. Elektrochem., *11*, 430 (1905). H. J. S. Sand, Proceed. Roy. Soc. Lond., *74*, 356 (1904). M. Wildermann, Ztsch. physik. Chem., *66*, 445 (1909). J. Boselli, Compt. rend., *152*, 256 (1911); Journ. de Chim. physique, *9*, 689 (1912); *10*, 3 (1912).

für die nicht an der Grenzfläche der reagierenden Substanzen befindlichen Anteile die Diffusionsgeschwindigkeit der Stoffe der wichtigste regelnde Faktor. Deshalb lassen sich die VAN 'T HOFFschen Grundsätze von der Reaktionsordnung nicht ohne weiteres auf heterogene Systeme übertragen.

§ 4.

Katalyse.

Der bereits erwähnte beschleunigende Einfluß, welchen die Gegenwart bestimmter Stoffe auf die Ablaufsgeschwindigkeit von chemischen Reaktionen häufig ausübt, ist gegenüber dem Reaktionsablauf ohne diese Einwirkung nicht selten so bedeutend, daß es den Anschein gewinnt, als ob diese Stoffe überhaupt erst durch ihre Gegenwart die betreffende Reaktion hervorrufen würden. So begünstigt fein verteiltes Platin den Verlauf vieler Reaktionen so auffallend, daß man erst durch besondere Untersuchungen feststellen mußte, daß diese Reaktionen auch ohne Gegenwart von Platinschwarz in wässeriger Lösung vor sich gehen. Ähnliches gilt von der spaltenden Wirkung von Säuren auf zusammengesetzte Zucker und Ester. In anderen Fällen beobachtet man wiederum als Gegenstück dieser Vorgänge Verzögerung des Ablaufes von gewissen chemischen Reaktionen, sobald bestimmte Stoffe in Lösung gegenwärtig sind.

Nach OSTWALDS Vorgang fassen wir alle diese Einflüsse, ohne vorderhand einen Erklärungsversuch zu unternehmen, als Katalysen von Reaktionen zusammen. Die Katalysen sind für die Biochemie von höchster Bedeutung. OSTWALD (1) präzisiert den Begriff einer katalytisch wirkenden Substanz oder eines Katalysators durch folgende Merkmale: 1. Katalysatoren verursachen nie den Eintritt der Reaktion, sondern ändern nur die Reaktionsgeschwindigkeit. 2. Falls der Katalysator unverändert bleibt, wird das Reaktionsgleichgewicht durch die katalytische Beeinflussung nicht geändert. 3. Sie wirken bereits in sehr kleinen Mengen in sehr energischer Weise. 4. Sie erscheinen niemals in den Endprodukten der Reaktion; letztere sind vielmehr dieselben wie in der nicht katalysierten gleichen Reaktion.

Es wird nicht überraschen, wenn die Forschungen der neueren Zeit ergeben haben, daß diese Merkmale nicht auf alle Katalysen scharf passen, sondern daß es viele Fälle gibt, welche von diesem Schema abweichen. Im wesentlichen läßt sich aber noch heute die OSTWALDsche Begriffsbestimmung aufrecht erhalten.

Beispiele von Katalysen kennt man schon lange; 1811 entdeckte KONST. KIRCHHOFF die Katalyse der Stärkespaltung durch Säuren. SCHRADER (2) verglich schon damals diese Säurewirkung sehr richtig mit der Rolle der Schwefelsäure bei der Ätherbildung. DAVY konstatierte gleichfalls, daß die Säure hierbei nicht zersetzt wird. 1815 fand KIRCHHOFF (3) die gleiche Wirkung auf Stärke beim Stehenlassen mit Weizenkleber ohne Säurezusatz.

---

1) OSTWALD, Ztsch. physik. Chem., *2*, 139 (1888); *15*, 706 (1894); *19*, 160 (1896); *29*, 190 (1899). Grundriß d. allgem. Chem., 3. Aufl., p. 514 (1899). Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., *2* (2), 262 (1897). Verhandl. Ges. dtsch. Naturf. u. Ärzte, 73. Vers. z. Hamburg (1902), p. 185. Ann. d. Naturphilos., *9*, I (1910). G. BREDIG, Anorg. Fermente (Leipzig 1901). Ergebn. d. Physiol., 1. Jahrg., *1*, 134 (1902); Biochem. Ztsch., *6*, 283 (1907). L. S. SIMON, Bull. Soc. Chim., *29* u. *30*, 1 (1903). G. WOKER, Die Katalyse (Stuttgart 1910). — 2) J. C. SCHRADER, Schweigg. Journ. Chem., *4*, 108 (1812). NASSE, Ebenda, p. 111. DAVY, Element. d. Agrikulturchem., p. 146 (1814). — 3) CONST. KIRCHHOFF, Schweigg. Journ., *14*, 389 (1815).

MITSCHERLICH (1) nannte die Wirkung der Schwefelsäure bei der Ätherbildung „Kontaktwirkung" (1834); er erkannte auch bereits klar die Wirkung der großen Oberfläche der „Kontaktsubstanzen" (1842). Von derartigen Stoffen war durch DÖBEREINER und DAVY schon das feinverteilte Platin in seiner Wirkung auf Knallgas studiert worden. 1836 schlug BERZELIUS (2) vor, alle derartigen Wirkungen als „Katalyse" zu bezeichnen (im Gegensatz zu „Analyse") und als Ursache eine hypothetische katalytische Kraft anzunehmen. Eine Erklärung der Erscheinungen wollte BERZELIUS damit nicht liefern. Später machte besonders SCHOENBEIN eine große Zahl von katalytischen Vorgängen bekannt. REISET und MILLON (3) lenkten die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß organische Stoffe in Gegenwart von Platinmohr schon bei auffallend niederer Temperatur vollständig verbrennen. Die spätere Chemie hat außerordentlich viele einschlägige Fakta auf inorganischem wie organischem Gebiete kennen gelehrt, und wie wir sehen werden, sind die Enzyme der Tiere und Pflanzen ebenfalls nichts anderes als Katalysatoren.

Während es bisher keine Schwierigkeiten macht, die Katalysen oder Reaktionsbeschleunigungen durch chemische Mittel von den Reaktionsbeschleunigungen durch Temperaturerhöhung auseinanderzuhalten, kann man photochemische Reaktionsbeschleunigungen kaum in allen Fällen scharf von den eigentlichen Katalysen trennen, zumal sich bei den photochemischen Reaktionsbeschleunigungen unter dem Einflusse von Uransalzen (NEUBERG (4) und photodynamisch wirksamen fluorescierenden Farbstoffen sicher echte (Oxydations)katalysen der Lichtkatalyse beigesellen.

Die Katalyse ist nicht zu verwechseln mit Auslösungserscheinungen. Die letzteren veranlassen den Eintritt einer Reaktion, welche ohne Zwischentreten des auslösenden Agens nicht erfolgt wäre; ferner steht die Quantität des auslösenden Agens oder der Arbeitsleistung im auslösenden Vorgange in keinem bestimmbaren Zusammenhange mit der Größe der Wirkung. So kann ein Fingerdruck auf einen elektrischen Taster die Arretierung einer Dampfmaschine außer Tätigkeit setzen, wodurch viele Pferdekräfte Arbeit verfügbar werden. Ein Katalysator beschleunigt immer nur, wie bereits vielfach experimentell sichergestellt wurde (5), eine Reaktion, welche auch sonst (wenn auch sehr langsam) ohne Katalysatorzusatz abläuft (6). Es hängt ferner die erzielte Reaktionsgeschwindigkeit sehr deutlich von der Menge des angewendeten Katalysators ab. Man kann also einen (beschleunigenden) Katalysator mit

---

1) E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann., *31*, 273 (1834); Ann. de Chim. et Phys. (2), *56*, 433 (1834); Pogg. Ann., *55*, 209 (1842). — 2) J. BERZELIUS, Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebendigen Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft. Berzelius' Jahresber. phys. Wiss., *15*, 237 (1836). Auch Pogg. Ann., *37*, 66 (1836); Ann. de Chim. et Phys. (2), *61*, 146 (1836). — 3) J. REISET u. E. MILLON, Ann. de Chim et Phys. (3), *8*, 280 (1843). — 4) Vgl. C. NEUBERG, Biochem. Ztsch. *13*, 305 (1908). Ferner G. DREYER u. O. HANSSEN, Compt. rend., *145*, 564 (1907). B. L. VANZETTI, Atti Acc. Linc. Roma (5), *17*, II, 285 (1908). — 5) Z. B. WYS, Ztsch. physik. Chem., *11*, 492 (1893); *12*, 514 (1893). V. MEYER u. RAUM, Ber. Chem. Ges., *28*, 2804 (1895). BREDIG, Ergebn. (1902), p. 138. — 6) Schon J. MUNK, Ztsch. physiol. Chem., *1*, 357 (1878), betonte, daß Wasser bei hoher Temperatur dieselben Vorgänge vollzieht, wie die fermentativen Spaltungen, hatte also richtigen Blick für die katalytische Natur der Fermente als Reaktionsbeschleuniger. BERTHELOT, Ber. Chem. Ges., *12*, 2083 (1879), sprach bereits die Rolle der Säuren bei der Ätherifikation „als Beschleunigung eines auch ohnehin langsam vor sich gehenden Prozesses" an. Rohrzuckerinversion durch Wasser: RAYMAN u. SULC, Chem. Zentr. (1897), *II*, 476.

Ostwald und Bredig eher einem Schmiermittel der Dampfmaschine im obigen Bilde vergleichen, welches die Reibungswiderstände stark vermindert. Es ist sehr nützlich, derartige Vorstellungen festzuhalten gegenüber der aus älterer Zeit stammenden, zuerst von Liebig (1) ausgesprochenen Anschauung, daß sich bei gärungserregenden Stoffen die Bewegung, in welcher sich deren Atome befinden, den Atomen der spaltbaren Substanz mitteile, wodurch die Spaltungen eingeleitet würden. Besonders war es auch Nägeli (2), welcher derartige Vorstellungen über Fermentwirkung vertrat und den „Schwingungen von Atomgruppen" eine ausschlaggebende Wirkung zusprach. Auch bei neueren Biologen stößt man vielfach auf diese Anschauungsweise. Abgesehen davon, daß diese Theorie von unbewiesenen Voraussetzungen ausgeht und sich überdies, wie Ostwald mit Recht hervorgehoben hat, gänzlich unfruchtbar gezeigt hat, verstößt sie gegen die Grundgesetze der Energetik, weil sie darauf hinausläuft, daß der Katalysator ohne Energiezufuhr freie Energie liefert, d. h. ein perpetuum mobile herbeiführen müßte.

Die Katalyse kann die Reaktionsgeschwindigkeit vermehren oder vermindern, also den Reaktionsablauf beschleunigen oder verzögern. Bis in die neueste Zeit waren nur die in der Regel viel auffälligeren Reaktionsbeschleunigungen bekannt: „positive" Katalysen. Wir kennen aber jetzt bereits eine ganze Reihe von Fällen sehr ausgeprägter katalytischer Reaktionsverzögerungen, „negativer" Katalysen, von denen besonders die sehr merkwürdige Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit von Natriumsulfit durch Spuren von Mannit, Benzolderivaten, Glycerin usw. [Bigelow (3)] und die Verlangsamung der Oxydation von Zinnchlorür durch Alkaloide [Young (4)] namhaft gemacht werden sollen.

Verzögernde Wirkungen haben insbesondere Bredig und seine Mitarbeiter hinsichtlich der Katalysen durch Metallsole bekannt gemacht. Spuren von Blausäure, Jod, Schwefelwasserstoff vermögen die Wirksamkeit von Platinsol auf die Wasserstoffsuperoxydspaltung stark herabzusetzen. Man kann diese „Giftstoffe" als „Antikatalysatoren" oder „Paralysatoren" bezeichnen. Nach den Untersuchungen von Titoff (5) über die negative Katalyse der Oxydation von Natriumsulfit beruht die Wirkung von Mannit usw. darauf, daß die im destillierten Wasser vorhandenen, enorm stark katalytisch beschleunigend wirkenden Cu-Spuren durch den negativen Katalysator gebunden werden.

Es ist selbst nicht ausgeschlossen, daß ein und derselbe Stoff bei manchen Katalysen als Aktivator fungiert, während er andere Katalysen hemmt. So weiß man wohl, daß Gegenwart von Wasser Reaktionen wie die Vereinigung von CO_2 und Ätzkalk oder die Verseifung von Estern stark beschleunigt (6). Hingegen wird die Katalyse der Esterbildung durch starke Säuren nach H. Goldschmidt und Sunde (7), sowie der Zerfall von Oxalsäure in $CO_2 + CO + H_2O$ in konzentrierter Schwefelsäure nach Bredig (8) durch sehr kleine Spuren von Wasser stark verzögert.

---

1) J. Liebig, Pogg. Ann., *48*, 106 (1839). — 2) C. v. Nägeli, Theorie der Gärung, p. 29 (1879). — 3) S. L. Bigelow, Ztsch. physik. Chem., *26*, 493 (1898). — 4) S. W. Young, Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 119 (1901); *24*, 297 (1902). Auch Bredig, Ergeb. (1902), p. 142, wo weitere Fälle zitiert sind. — 5) A. Titoff, Ztsch. physik. Chem., *45*, 641 (1903). — 6) Rohland, Chem.-Ztg., *30*, 808 (1906). R. Kremann, Verh. Nat. Ges. (1905), *II*, (1), 83. — 7) H. Goldschmidt u. Ein. Sunde, Ber. Chem. Ges., *39*, 711 (1906). — 8) G. Bredig u. W. Fraenkel, Ebenda, p. 1756 (1906); Biochem. Ztsch., *6*, 306 (1907).

Die Messung der durch Katalysatoren bedingten Änderungen der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes geschieht nach dem von Ostwald angebahnten Verfahren, daß man die Zeiten gleichen Umsatzes im Reaktionsgemisch mit und ohne Katalysator vergleicht. Diese Zeiten verhalten sich umgekehrt wie die Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten und nichtkatalysierten Reaktion (1). Ostwald teilt die gegenwärtig bekannten Kontaktwirkungen in vier Gruppen ein: 1. Erstarrungserscheinungen bei übersättigten Lösungen durch Spuren fester Substanz, wie sie z. B. ausgezeichnet an übersättigten Salol- oder Natriumsulfatlösungen beobachtet werden können (2); 2. Katalysen in homogenen Systemen; 3. Katalysen in heterogenen Systemen; 4. Enzymwirkungen. Letztere sollen im nächsten Paragraphen selbständige Besprechung erfahren.

In allen Fällen wirkt der Katalysator noch in minimalen Mengen. So wirkt die Schwefelsäure bei der Ätherbildung auf praktisch nicht begrenzte Mengen Alkohol ein. Bei der Rohrzuckerinversion ist nach Smith (3) noch eine katalytische Wirkung von 0,00000008 g Wasserstoffionen pro Kubikzentimeter bei der Anwendung saurer Salze erkennbar. Nach Mayer (4) vermag noch 0,0000001 g Eisensulfat die Oxydation von Jodkalium (mit Stärkelösung als Indicator für Jod) zu katalysieren. Nach Bredig wirkt noch bis $^1/_{300\,000}$ mg kolloidales Platin auf die mehr als millionenfache Menge H_2O_2 nachweisbar ein. Ostwald stellte fest, daß noch ein Hunderttausendmillionstel Gramm schweres Krystallstäubchen von Natriumthiosulfat genügt, um eine übersättigte Lösung dieses Salzes zum Erstarren zu bringen. Nach Titoff vermag Kupfersulfat sogar noch in der Konzentration von ein Milliardstel Mol im Liter die Oxydation von Natriumsulfit erheblich zu beschleunigen. Interessant ist der Nachweis von Bredig und Weinmayr, daß eine eben noch katalytisch wirksame Quecksilberhaut nur $1{,}5 \times 10^{-7}$ cm dick zu sein braucht. Diese Schichtdicke entspricht der Größenordnung der Molekulardurchmesser. Die Antikatalysatoren wirken nach den Erfahrungen von Bigelow und Bredig ebenfalls noch in verschwindend kleinen Mengen auf die von ihnen beeinflußten Reaktionen ein.

Bei variierender Menge des zugesetzten Katalysators hat sich häufig herausgestellt, daß die Beschleunigung der Reaktion der Konzentration des Katalysators proportional läuft. So ist bei den Säuren die katalytische Wirksamkeit mit großer Annäherung proportional der Konzentration der Wasserstoffionen (5). Man hat daher in der Messung der katalytischen Wirksamkeit ein gutes Mittel, um die Menge einer freien Säure in biologischen Versuchen zu bestimmen. Nach den Feststellungen von Bredig (6) ist besonders der Zerfall des Diazoessigsäureäthylesters mit Wasser eine gegen Wasserstoffionen äußerst empfindliche Reaktion. In seltenen Fällen (Umlagerung von Cinchonin zu Cinchotoxin) wirken allerdings schwächer dissoziierte Säuren stärker katalytisch als stärker dissoziierte (7). Auch die katalytische Wirkung von Basen ist sehr angenähert proportional dem Gehalte der Lösung an freien Hydroxylionen.

---

1) Näheres hierüber bei Bredig, Ergebn. (1902), p. 158. — 2) Vgl. Ostwald, Ztsch. physik. Chem., *22*, 289 (1897). Verh. Ges. dtsch. Naturf. u. Ärzte, 73. Vers. z. Hamburg (1901), p. 185. G. Jaffé, Ztsch. physik. Chem., *43*, 565 (1903). — 3) W. A. Smith, Ztsch. physik. Chem., *25*, 144 (1898). — 4) O. Mayer, Chem.-Ztg., *27*, 662 (1903). — 5) Zur Kenntnis der kleinen Abweichungen von diesem Gesetze vgl. W. Palmaer, Ztsch. physik. Chem., *22*, 492 (1897). — 6) G. Bredig u. W. Fraenkel, Ztsch. f. Elektrochem., *11*, 525 (1905). — 7) P. Rabe, Ber. Chem. Ges., *45*, 1447, 2927 (1912). H. C. Biddle, Ebenda, p. 2832.

Der Katalysatorkonzentration ist aber auch noch in anderen Fällen die katalytische Wirkung proportional gefunden worden. Doch fehlt es nicht an zahlreichen Abweichungen. ERNST (1) fand die katalytische Wirkung von Platinsol auf Knallgas der absoluten Menge des verwendeten Platins proportional. Wichtig ist die von ARRHENIUS (2) besonders studierte beträchtliche Steigerung der katalytischen Wirkung von Säuren durch gleichzeitig anwesende Neutralsalze. So steigert 0,4 normal NaCl die Geschwindigkeit der Saccharoseinversion durch Säuren um 26 %.

Sind mehrere Katalysatoren gleichzeitig anwesend, so können sich ihre Wirkungen einfach addieren, oder es tritt eine Wirkung ein, welche auffallend größer oder kleiner ist als die Summe der Einzelwirkungen (3). Dabei ist es möglich, daß die beiden Katalysatoren sich zu einem einzigen Katalysator vereinigen, welcher viel stärker oder schwächer wirkt als jede der beiden Komponenten (4). Wenn man denselben Katalysator erst bei zwei Einzelprozessen, dann in der Mischung beider Prozesse beobachtet, so findet nach HENRI und LARGUIER (5) in letzterem Falle bei reinen Katalysen einfache Addition der Reaktionsgeschwindigkeiten statt.

Es kommt auch vor, daß während des Ganges einer Reaktion eine Substanz, welche die Reaktion katalysiert, durch diese Reaktion selbst entsteht. Daher nimmt die Geschwindigkeit dieser Reaktion fortwährend mehr und mehr zu. So löst Salpetersäure, welche schon etwas Kupfer gelöst hat, vermöge der hierbei entstandenen kleinen Menge von HNO_2, das Metall viel rascher als reine Salpetersäure. OSTWALD (6) hat derartige Erscheinungen als „Autokatalyse“ bezeichnet. Sie werden gewiß auch im lebenden Organismus eine wichtige Rolle spielen. Hierher gehört vielleicht auch die Beobachtung von TRILLAT (7), daß metallisches Kupfer nach längerem Gebrauche für katalytische Reaktionen besser geeignet ist als anfangs.

Wir kennen Katalysatoren, welche sehr allgemein auf Reaktionen verschiedener Art einwirken, und solche, deren Wirkungssphäre beschränkt ist. Wasserstoffionen, auch Aluminiumchlorid (8) zeigen eine sehr ausgedehnte Befähigung, auf differente Reaktionen beschleunigend einzuwirken. Auch Platinschwarz hat, wie O. LOEW (9) gezeigt hat, einen ausgebreiteten Wirkungskreis als Katalysator. Katalysatoren, welche einen enger begrenzten Wirkungskreis haben, wie die auf Oxydationen und Reduktionen wirkenden Schwermetallkationen, wirken häufig auf

1) ERNST, Ztsch. phys. Chem., *37*, 464 (1901); ferner M. BODENSTEIN, Ebenda, *46*, 725 (1904). Für die Katalyse von $O_2 + NO$ durch Feuchtigkeit: J. MEYNIER, Compt. rend., *148*, 1516 (1909). — 2) ARRHENIUS, Ztsch. physik. Chem., *4*, 237 (1889). Nach V. HENRI, Journ. de Physiol., *2*, 933 (1900) kann Saccharose-Säureinversion auch in konzentrierter Glycerinlösung schneller verlaufen als in wässeriger Lösung. — 3) Hierüber bes. BRODE, Ztsch. physikal. Chem., *37*, 257 (1901). H. SCHADE, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *1*, 603 (1905). — 4) WL. IPATIEW, Ber. Chem. Ges., *45*, 3205 (1912). — 5) HENRI u. LARGUIER DES BANCELS, C. r. Soc. Biol., *55*, 864 (1903). — 6) Über Autokatalyse: OSTWALD, Ber. sächs. Ges. Wiss. (1890), p. 189. Lehrb. allgem. Chem., *II*, (2), 275 (1897). Verhandl. Ges. dtsch. Naturf. u. Ärzte, 73. Vers. z. Hamburg (1901), p. 196; an letzterem Orte ist eine geistvolle Parallele zur physiologischen Erscheinung der Gewöhnung gezogen. M. BODENSTEIN, Ztsch. physik. Chem., *49*, 41 (1904). A. QUARTAROLI, Gaz. chim. ital., *41*, II, 64 (1911). — 7) TRILLAT, Bull. Soc. Chim. (3), *29*, 939 (1903). Der Vergleich, den A. L. HAGEDOORN, Autocatalyt. Substances the determinants for the inheritable characters, Roux, Vorträge üb. Entw.mechan., XII (Leipzig 1911), mit Vererbungserscheinungen zieht, trifft nur einige äußerliche Analogien. — 8) Bezüglich der interessanten Katalysen mit Hilfe von organischen $AlCl_3$-Verbindungen vgl. GUSTAVSON, Compt. rend., *136*, 1065 (1903). — 9) O. LOEW u. K. ASO, Bull. Coll. Agr. Tokyo, *7*, 1 (1906). Holzkohle: G. LEMOINE, Compt. rend., *144*, 357 (1907).

verschiedene Stoffe verschieden intensiv ein. So katalysieren Ferrosalze und Chromate die Oxydation von Jodwasserstoff durch Chlorsäure oder Bromsäure stark, nicht jedoch die entsprechende Oxydation durch Jodsäure [Schilow (1)]. H_2O_2 und Thiosulfat liefern bei Gegenwart von Jodionen Tetrathionat, wenn Molybdat zugegen aber auch Sulfat (2). Palladiumschwarz katalysiert Hexamethylen zu Benzol und Wasserstoff, wirkt aber auf Pentamethylen, Hexan nicht ein [Zelinsky (3)]. Man hat daher in jedem Falle den passenden Katalysator empirisch ausfindig zu machen. Die interessanten Untersuchungen von Bredig und Brown (4) über die chemische Kinetik der bekannten Kjeldahl-Analyse zeigen, wie wichtig solche Versuche für die analytische Praxis sind.

Nach Walker (5) scheint es auch eine katalytische Spaltung racemischer Verbindungen zu geben, wie für die Einwirkung von kleinen Mengen Alkali auf Amygdalin wahrscheinlich gemacht wurde. Von großem biologischen Interesse ist die Beobachtung von Bredig und Fajans (6), daß optisch aktive Basen wie Nicotin, Chinin. die Spaltung der d- und l-Camphocarbonsäure in CO_2 und Kampfer sehr verschieden stark katalysieren. Hier ist in ähnlicher Weise, wie im nächsten Paragraph hinsichtlich der Enzyme zu berichten sein wird, die stereochemische Spezifität der Katalysatoren deutlich ausgesprochen. Nach Bredig und Fiske (7) gelingt es ferner, sowie mit Emulsin, auch mit Chinin oder Chinidin als Katalysator aus Benzaldehyd und Blausäure optisch aktive Mandelsäurenitrile und Mandelsäure zu synthetisieren.

Wenn der Katalysator sich während der Reaktion nicht ändert und nicht etwa in so großer Menge zugegen ist, daß seine Bedeutung als Lösungsmittel nicht mehr zu vernachlässigen ist, so darf man es als nachgewiesen betrachten, daß die Gleichgewichtskonstante der Reaktion nicht geändert wird.

Die nähere Durchforschung des Gebietes der Katalysen scheint immer mehr zu zeigen, daß die ideale Forderung, daß der Katalysator seine Konzentration während der Reaktion nicht ändert, häufig unerfüllt bleibt; er reagiert vielmehr mit einem oder mit mehreren der Stoffe im Reaktionsgemische (8). Wenn die stark basischen Iminoäther in ihrer Spaltung durch Säuren katalysiert werden, so nimmt die Säure an dem Gleichgewichte in einem bestimmten Grade teil (9).

Daß hingegen in anderen Fällen das dynamische Reaktionsgesetz durch den Katalysator nicht geändert wird, haben namentlich die kritischen Studien von Koelichen (10) über die chemische Dynamik der Acetonkondensation durch Basen und von Turbaba (11) über das Gleich-

---

1) N. Schilow, Ztsch. physik. Chem., *27*, 513 (1898). — 2) A. E. Abel, Ztsch. Elektrochem., *18*, 705 (1912 — 3) N. Zelinsky, Ber. Chem. Ges., *44*, 3121 (1911); *45*, 3678 (1912). — 4) Bredig u. J. W. Brown, Ztsch. physik. Chem., *46*, 502 (1903). — 5) J. W. Walker, Proceed. Chem. Soc., *18*, 198 (1902). Katalyt. Racemisierung: Chr. Winther, Ztsch. physik. Chem., *56*, 465 (1906). — 6) G. Bredig u. K. Fajans, Ber. Chem. Ges., *41*, 752 (1908). K. Fajans, Ztsch. physik. Chem., *73*, 25 (1910). Frühere Forschungen nach dieser Richtung bei G. Bredig, Ztsch. angewandt. Chem., *20*, 308 (1907). Bredig u. R. W. Balcom, Ber. Chem. Ges., *41*, 740 (1908). — 7) G. Bredig u. Fiske, Biochem. Ztsch., *46*, 5 (1912). — 8) S. F. Acree u. J. M. Johnson, Amer. Chem. Journ., *38*, 258 (1907). — 9) J. Stieglitz, Amer. Chem. Journ., *39*, 29 u. 402 (1908). Zu diesem Thema vgl. auch W. Ipatjew, Chem. Zentr. (1908), *II*, 480. Über die Besonderheiten der Katalyse von $HBrO_3 + JH$ durch Chromsäure: R. H. Clark, Journ. Physic. Chem., *11*, 353 (1907). — 10) K. Koelichen, Ztsch. physik. Chem., *33*, 129 (1900). — 11) Turbaba, Ztsch. physik. Chem., *38*, 505 (1901).

gewicht von Aldehyd und Paraldehyd bewiesen. Das Gleichgewicht darf bei konstanter Temperatur in verdünnten Lösungen als von der Katalysatormenge unabhängig angesehen werden.

Damit ist nicht ausgeschlossen, daß das Gesetz des zeitlichen Ablaufes einer Reaktion durch den Katalysator geändert werden kann und z. B. eine Reaktion, welche ohne Katalysator nach dem Geschwindigkeitsgesetze unimolekularer Reaktionen abläuft, in der Katalyse einem anderen Zeitgesetze gehorcht. BRODE hat tatsächlich einen solchen Fall bei der Katalyse der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoff durch Molybdänsäure aufgefunden und es wahrscheinlich gemacht, daß Zwischenreaktionen hierbei beteiligt sind. Analoge Erscheinungen sind die von WAGNER (1) als „Pseudokatalysen" benannte Reaktionsbeschleunigungen durch Vermittlung schneller verlaufender Zwischenreaktionen. HENRI und LARGUIER DES BANCELS (2) meinen, „reine Katalysen" von „mittelbaren Katalysen" durch das Merkmal trennen zu können, daß nur die letzteren durch Zwischenstufen zum Endprodukt führen.

Eine ganz allgemein geltende Erklärung (3) der katalytischen Wirkungen ist wohl kaum zu erwarten. Von den bis heute aufgestellten Erklärungsversuchen hat die „Theorie der Zwischenprodukte" (4) die weitgehendste Anwendbarkeit; weniger gilt dies von der Ionenhypothese EULERS. Für heterogene Systeme sind die Adsorptionswirkungen gewiß von Bedeutung. Daß die alte LIEBIGsche Atomschwingungstheorie heute unhaltbar geworden ist, wurde oben bereits bemerkt. Schon 1806 haben CLÉMENT und DÉSORMES die katalytische Beschleunigung der Schwefelsäurebildung im Bleikammerprozeß durch intermediäre Oxydation und Reduktion des Stickoxyds zu erklären versucht. Später haben TRAUBE und SCHÖNBEIN in analoger Weise die physiologische Oxydation durch Vermittlung von Wasserstoffperoxyd resp. Ozon erklären wollen. In neuerer Zeit hat speziell für die Oxydationen und deren katalytische Beschleunigung im Organismus BACH (5) die Entstehung von Peroxyden als Zwischenprodukten angenommen und dieselbe mit Hilfe einiger qualitativer Reaktionen nicht nur bei physiologischen Verbrennungen, sondern auch bei sehr vielen inorganischen und organischen Oxydationen nachgewiesen. Ähnliche Anschauungen sind von ENGLER und seinen Mitarbeitern (6) aufgestellt worden. Es ist übrigens auch gezeigt worden [VAN 'T HOFF, JORISSEN (7)], daß bei Oxydationen so viel Sauerstoff „aktiviert" wird, als von der oxydablen Substanz aufgenommen wird. Nach ABEL (8) ist die Katalyse der Reaktion zwischen Thiosulfat und H_2O_2 durch Jodionen ein gutes Beispiel für eine „Zwischenreaktionskatalyse". Die Reaktion $H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = 2H_2O$

---

1) J. WAGNER, Ztsch. physik. Chem., *28*, 33 (1899). Auch C. ENGLER u. L. WÖHLER, Ztsch anorgan. Chem., *29*, 1 (1902). — 2) HENRI u. LARGUIER DES BANCELS, C. r. Soc. Biol., *55*, 864 (1903). Die „Semikatalysen" von A. COLSON, Compt. rend., *146*, 817 (1908), umfassen Prozesse, welche den echten Katalysen nur äußerlich ähnlich sind und ohne die wirksame Substanz überhaupt nicht vor sich gehen. — 3) Hierzu die Zusammenstellungen von BREDIG, Ergebn. (1902), p. 177. M. BODENSTEIN, Chem.-Ztg., *26*, 1075 (1902). Vorlesungsversuche: A. A. NOYES u. G. V. SAMMET, Ztsch. physik. Chem., *41*, 11 (1902). — 4) Die von RIEDEL, Ztsch. angewandt. Chem., *16*, 492 (1903), gegen diese Theorie erhobenen Einwände haben BREDIG u. HABER, Ebenda, p. 557, widerlegt. — 5) A. BACH, Compt. rend., *124*, 951 (1897). — 6) C. ENGLER u. M. WILD, Ber. Chem. Ges., *30*, 1669 (1897). ENGLER u. J. WEISSBERG, Ber., *31*, 3046 (1898). Auch S. TANATAR, Ztsch. physik. Chem., *40*, 475 (1902). — 7) J. H. VAN 'T HOFF, Ztsch. physik. Chem., *16*, 411 (1895). W. P. JORISSEN, Ebenda, *22*, 34 (1897); *23*, 667 (1897). — 8) E. ABEL, Ztsch. Elektrochem., *13*, 555 (1907).

$+ S_4O_6''$ verläuft dann in zwei Stufen: 1. $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$ (mit meßbarer Geschwindigkeit) und 2. $JO' + 2 S_2O_3 + 2 H^{\cdot} = H_2O + J' + S_4O_6$ (sehr rasch). Bei derartigen Vorgängen muß der Katalysator natürlich nicht die Geschwindigkeit sämtlicher Teilvorgänge im gleichen Maße erhöhen. Selbstverständlich ist mit dem qualitativen Nachweise der Zwischenprodukte für die Begründung einer Theorie des katalytischen Vorganges noch nicht viel geschehen. Man hat vielmehr den ganzen Prozeß in seinen Teilvorgängen nach den Regeln der chemischen Kinetik zu untersuchen und den Nachweis zu erbringen, daß wirklich der Weg über die Zwischenprodukte mit dem Katalysator eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zustande bringt, als die nicht katalysierte Reaktion sie besitzt. Dazu werden sich besonders langsamer verlaufende Reaktionen eignen, und es hat FEDERLIN (1) eine derartige Untersuchung bereits unternommen. Die für die Biochemie sehr wichtige ausführliche Bearbeitung dieses Gebietes steht noch aus. Ob die „Theorie der Zwischenprodukte" sich auf negative Katalysen anwenden läßt, ist mindestens noch fraglich. Für manche Fälle ist diese Theorie direkt unwahrscheinlich (2), wenn man auch J. BOESEKEN (3) darin nicht beistimmen kann, daß die Wirkung der Katalysatoren durch die Wirkung von Zwischenreaktionen nie erklärt werden könne. An die Zwischenprodukttheorie schließen sich auch die Ausführungen von WEGSCHEIDER (4) über die katalytischen Umlagerungen des Cinchonins an.

EULER (5) geht, um die katalytischen Wirkungen zu erklären, von der Annahme aus, daß alle chemischen Verbindungen als Elektrolyte angesehen werden können, und auch Nichtleiter nie absolut undissoziiert in Lösung gehen. Katalysatoren sollen nun die Ionenkonzentrationen steigern und hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit vermehren. Mit OSTWALD kann man eine Schwierigkeit für diese Anschauung in der Tatsache finden, daß zwei gleichzeitig wirkende Katalysatoren eine viel größere Beschleunigung der Reaktion erzielen können, als die Summe der Einzelwirkungen beträgt.

Zur Erklärung der katalytischen Wirkung der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen, insbesondere der Säuren, wären auch die Arbeiten von ROHLAND (6) und von KONOWALOW (7) zu vergleichen.

Die Katalysen in heterogenen Systemen sind viel weniger genau bekannt, als die katalytischen Vorgänge in homogenen Gemischen, obzwar die katalytische Wirkung fein verteilten Platins auf Knallgas bereits 1820 durch DÖBEREINER (8) entdeckt worden war. Die Zerlegung von H_2O_2 durch fein verteilte Edelmetalle hatte THÉNARD (9) 1818 entdeckt. DÖBEREINER fand auch die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure durch Platinmohr. Später fügte SCHOENBEIN hinzu, daß auch andere Oxydationen (Pyrogallol) durch Platinmohr katalysiert werden;

---

1) W. FEDERLIN, Ztsch. physik. Chem., *41*, 565 (1902). — 2) Vgl. TAFEL, Ztsch. physik. Chem., *19*, 592 (1896). — 3) J. BOESEKEN, Van Bemmelen-Festschrift (1910), p. 386. — 4) R. WEGSCHEIDER, Ztsch. physik. Chem., *34*, 290 (1900). — 5) H. EULER, Ztsch. physik. Chem., *32*, 348 (1900); *36*, 641 (1901). Grundlagen der Pflanzenchemie, *II*, 48 (Braunschweig 1909). C. ZENGELIS, Ber. Chem. Ges., *34*, (1), 198 (1901). R. KREMANN, Verhandl. Naturf. Ges. (1905), *II*, (1), 83. Auch die „Dissoziationskatalyse" von O. RUFF, Ber. Chem. Ges., *35*, 4453 (1902), ist eine verwandte Idee. — 6) P. ROHLAND, Ztsch. physik. Chem., *56*, 319 (1906). — 7) D. KONOWALOW, Chem. Zentr. (1908), *I*, 98. — 8) J. DÖBEREINER, Gilb. Ann., *72*, 193 (1822); *74*, 269 (1823). Pogg. Ann., *36*, 308 (1835); *64*, 94 (1845). — 9) THÉNARD, Mém. Ac. Scienc., *3*, 385 (1818).

TRAUBE konstatierte es für Zucker, LOEW für Ammoniumnitritbildung aus Ammoniak (1). Bemerkenswert ist unter den vielen anderen Angaben der Befund von GLADSTONE und TRIBE (2), daß die Nitratreduktion durch Wasserstoff von fein verteiltem Platin katalysiert wird, und die Erfahrung, daß Platinmohr auch die Saccharoseinversion katalysiert [RAYMAN und SULC (3)].

Über weitere katalytische Wirkungen von Platinschwarz haben O. LOEW und ASO (4) berichtet. Es ist bekannt, daß die übrigen Metalle der Platingruppe (Pd, Ir, Ru, Os, Rh) gleichfalls kräftige Katalysatoren sind, welchen sich von anderen Metallen besonders das Au, Ag, Cu, Pb, Hg, Fe und Mn an die Seite stellen. Palladiumkolloid wird in jüngster Zeit als kräftiger Katalysator der Wasserstoffanlagerung und Wasserstoffentziehung bei hydrierten Kohlenstoffverbindungen verwendet (5).

SCHADE (6) teilt die interessante Tatsache mit, daß katalytische Oxydationen durch ein Gemisch zweier Metalle kräftiger sein können, als mit jedem Metall für sich. Über die katalytischen Wirkungen der Cerisalze, welche von den Stoffen ihrer Gruppe allein Katalyseneffekte äußern, haben BARBIERI und VOLPINO (7) berichtet. Die Peroxydzersetzung und die Oxydation von Guajaconsäure werden übrigens durch verschiedene inorganische Pulver (Glas, Mehl, Talk, Kohle) katalysiert (8). Mit BREDIG (9) kann man das Gebiet der heterogenen Katalysen in jenes der makroheterogenen Systeme und jenes der mikroheterogenen Systeme einteilen. Letzteres umfaßt dann die Katalysen durch Metallsole. Durch die Arbeiten von NERNST und BRUNNER (10) ist gezeigt worden, daß in jenen Fällen, in welchen der chemische Vorgang an den Grenzflächen, im Vergleiche zur Diffusion, durch die der gelöste Stoff zur Grenzfläche gebracht wird, sehr rasch erfolgt, eine energische Durchrührung auch solche Reaktionen dem Geschwindigkeitsgesetze unimolekularer Reaktionen sehr annähern kann. In der Tat haben Versuche von BREDIG (11) mit platinierten Platinblechen und Quecksilberoberflächen derartige Ergebnisse zur Folge gehabt. Dies ist biochemisch sehr wichtig, da viele Reaktionskatalysen in der Zelle sich an Grenzflächen abspielen.

---

1) SCHOENBEIN, Journ. prakt. Chem., *89*, 31. Bleichung von Indigosulfosäure durch H_2O_2 und Bläuung von Guajac durch H_2O_2 werden mittels Pt katalysiert: Journ. prakt. Chem., *75*, 79; *78*, 90. M. TRAUBE, Ber. Chem. Ges., *7*, 115 (1874). O. LOEW, Ber. Chem. Ges., *23*, 1447, 3018 (1890). Zerfall von Calciumformiat: DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend., *78*, 1782 (1874). HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *5*, 395; *11*, 566. Pflüg. Arch., *12*, 1. Oxydation von Oxalsäure: O. SULC, Ztsch. physik. Chem., *28*, 719 (1899). — 2) GLADSTONE u. TRIBE, Ber. Chem. Ges., *12*, 390 (1879). — 3) B. RAYMAN u. O. SULC, Ztsch. physik. Chem., *21*, 481 (1896). FR. PLZAK u. HUŠEK, Ebenda, *47*, 733 (1904). R. VONDRACEK, Ebenda, *50*, 560 (1905). — 4) O. LOEW u. K. ASO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 1 (1906). — 5) KELBER u. SCHWARZ, Ber. Chem. Ges., *45*, 1946 (1912). SKITA, Ebenda, p. 3312, 3579. ZELINSKY, Ebenda, p. 3677. Nickel: SENDERENS u. ABOULENC, Bull. Soc. Chim., (4), *11*, 641 (1912). — 6) H. SCHADE, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *1*, 603 (1905). — 7) G. A. BARBIERI u. A. VOLPINO, Atti Accad. d. Linc. Roma, (5), *16*, I, 399 (1907). — 8) Hierzu ED. FILIPPI, Arch. Farmacol. sperim., *6*, 363 (1907). M. BODENSTEIN u. F. OHLMER, Ztsch. physik. Chem., *53*, 166 (1905). Kohle: G. LEMOINE, Compt. rend., *144*, 357 (1907). — 9) G. BREDIG, Ztsch. Elektrochem., *12*, 581 (1906). — 10) E. BRUNNER, Ztsch. physik. Chem., *47*, 52 (1904); *51*, 494 (1905); *58*, 39 (1907). — 11) G. BREDIG, Ztsch. Elektrochem., *12*, 581 (1906). BREDIG u. J. WEINMAYR, Ztsch. physik. Chem., *42*, 601 (1903). J. TELETOW, Chem. Zentr. (1908), *I*, 793. Die Kinetik der Kontaktschwefelsäureerzeugung behandeln M. BODENSTEIN u. C. G. FINK, Ztsch. physik. Chem., *60*, 1, 46 (1907).

Nach den Untersuchungen von Bredig (1) und seinen Schülern eignet sich die makroheterogene Katalyse von Hydroperoxyd an einer Quecksilberoberfläche auch sehr gut dazu, um die interessante Erscheinung rhythmischer oder „pulsierender“ Katalysen vor Augen zu führen. Wenn man auf gut gereinigtes Quecksilber eine 10%ige H_2O_2-Lösung (1 Vol. Perhydrol Merck + 2 Vol. W.) schichtet, so tritt in der Regel bei Zimmertemperatur ein rhythmisches Stärker- und Schwächerwerden der Gasentwicklung ein. Die „Pulsfrequenz“ wird durch Temperatursteigerung vermehrt, durch geringe Salzmengen (Citrat) stark herabgesetzt, und besonders Spuren von Säuren oder Alkalien beeinflussen das Pulsationsphänomen sehr stark. Mit Hilfe eines Gadschen Manometerschreibers kann man die Kurven leicht längere Zeit hindurch graphisch registrieren. Reizt man das System durch einen Wechselstrom, so steigt die Reizstromstärke für die katalytische Pulsation auf das Doppelte, wenn die Wechselzahl des Reizstromes viermal größer wird. Dies stimmt mit dem von Nernst (2) für die Nervenreizung durch Wechselströme entwickelten Gesetze $i/\sqrt{n} = k$ überein, worin i die Schwelle der wirksamen Stromstärke und n die Stromfrequenz bedeutet.

Bezüglich des Mechanismus der makroheterogenen Katalysen sind verschiedene Vermutungen geäußert worden. Mond, Ramsay und Shields (3) nehmen an, daß bei Oxydationskatalysen eine oberflächliche Oxydation des fein verteilten Metalles erfolge, aber keine physikalische Kondensation oder Verflüssigung in den Poren, und daß das entstehende Platinoxydulhydrat bei der Katalyse beteiligt sei. Duclaux (4) ist der Ansicht, daß die höhere Temperatur und der höhere Gasdruck an der Oberfläche der porösen Körper die Reaktionsbeschleunigung veranlasse. Mit Denham (5) kann man zugunsten der Oberflächenverdichtungs- oder Adsorptionstheorie den Umstand geltend machen, daß bei der Katalyse durch Platinblech (eigene Versuche und jene von Bodenstein und Ohlmer) der Temperaturkoeffizient auf 1,4 bemessen werden konnte. Da es bekannt ist, daß die chemischen Reaktionen (auch jene, welche durch Enzyme katalysiert werden) einen Temperaturkoeffizienten von 2 für je 10° C Intervall besitzen, während bei Adsorptionsvorgängen Werte von ungefähr 1,3 vorkommen, so spricht dieses Moment für die Adsorptionstheorie der makroheterogenen Katalyse. Gewiß wird die Konzentrationserhöhung des katalysierten Stoffes an der enormen Katalysatoroberfläche an und für sich einen Umstand der Reaktionsbeschleunigung darstellen.

Die mikroheterogenen Katalysen sind zunächst bekannt geworden durch das von Bredig und seinen Schülern (6) angebahnte Studium der

---

1) G. Bredig u. J. Weinmayr, Ztsch. physik. Chem., *42*, 601 (1903). Bredig u. E. Wilke, Verhandl. Nat.-Med. Ver. Heidelberg, *8*, 165 (1905); Biochem. Ztsch., *11*, 67 (1908). Bredig, Biochem. Ztsch., *6*, 322 (1907). G. Bredig u. J. W. Kerb, Verhandl. Nat.-Med. Ver. Heidelberg, *10*, 23 (1909). A. v. Antropoff, Ztsch. physik. Chem., *62*, 513 (1908). — 2) W. Nernst, Pflüg. Arch., *122*, 275 (1908). — 3) L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Ztsch. physik. Chem., *19*, 24 (1896); *25*, 657 (1898). Vgl. weiter N. Pappadà, Gaz. chim. ital., *37*, II, 172 (1907). — 4) Jacq. Duclaux, Compt. rend., *152*, 1176 (1911). — 5) H. G. Denham, Diss. Heidelberg (1909); Ztsch. physik. Chem., *72*, 641 (1910). — 6) Literatur: G. Bredig u. R. Müller v. Berneck, Ztsch. physik. Chem., *31*, 258 (1899). Bredig u. K. Ikeda, Ebenda, *37*, 1 (1901). Bredig u. W. Reinders, Ebenda. *37*, 323 (1901). Bredig, Anorgan. Fermente (1901). Mac Intosh, Journ. Physic. Chem., *6*, 15 (1901); vgl. auch Loewenhart u. Kastle, Amer. chem. Journ., *29*, 397 (1903). H. Neilson u. Brown, Amer. Journ. Physiol., *10*, 225 (1903). Mouton, Ann. Inst. Pasteur, *14*, 571 (1900). S. Liebermann, Ber. Chem. Ges., *37*, 1519 (1904); Pflüg. Arch., *104*, 119 (1904). C. Paal u. C. Amberger, Ber. Chem. Ges., *40*, 2201 (1907).

Katalyse durch Metallsole, welche durch elektrische Zerstäubung von Metalldrähten unter reinem Wasser erhalten wurden. Solche Kolloidlösungen haben recht beständige Wirksamkeit. Das Platinsol, welches höchstens 1 Grammatom Platin auf 1000 Liter Wasser enthält, zerlegt H_2O_2 kräftig, bläut Guajac-Harzemulsion auch ohne H_2O_2-Zusatz und beschleunigt deutlich die Nitritreduktion zu NH_3 durch Wasserstoff.

Diese Katalysatoren sind ebenso leicht dosierbar wie lösliche Stoffe, und es hat Bredig näher ausgeführt, wie interessante Vergleichspunkte sich zwischen diesen Kolloiden und den Enzymen eröffnen, welche wir ja heute am besten ebenfalls als kolloide Katalysatoren von spezifischer Wirkungssphäre auffassen. Besonders die H_2O_2-Katalyse durch Platinsol ist durch Bredig eingehend untersucht worden. Die Wirkung ist noch nachweisbar in einer Verdünnung von 1 Grammatom Platin auf 70 Millionen Liter Wasser auf die mehr als millionenfache Menge H_2O_2. In nahezu neutraler oder schwach saurer Lösung verlaufend, stellt die Platinkatalyse des H_2O_2 eine Reaktion erster Ordnung dar; sie ist praktisch vollständig zu Ende zu führen. Hydroxylionen steigern die Platinwirkung erheblich, doch nur bis zu einer gewissen Konzentration (z. B. $^1/_{64}$ normal NaOH); konzentriertere Laugen verzögern die Reaktion. Vermindert man die Konzentration des Platinsol in geometrischer Progression, so sinkt auch die Geschwindigkeitskonstante der Peroxydkatalyse in geometrischer Progression. Höhere Temperatur fördert die Reaktion stark, ohne daß sich ein Optimum ergeben würde. Gegen Erhitzen sind diese Katalysatoren wenig empfindlich. Die Katalyse des H_2O_2 durch kolloidales Palladiumsol folgt nach Bredig und Fortner (1) denselben Gesetzen mit geringen Modifikationen. Die katalytische Beeinflussung der Autolyse durch Metallsole ist sehr deutlich (2).

Auch die Iridium-H_2O_2-Katalyse gehorcht dem Zeitgesetze unimolekularer Reaktionen [Brossa (3)]; der Temperaturkoeffizient wurde hier mit 1,6 bestimmt. Platin wie Iridiumsol wirken nach Bredig und Sommer (4) stark auf die Reduktion von Methylenblau durch Formaldehyd; die reduzierende Wirkung der Ameisensäure auf Methylenblau wird durch Platinsol gleichfalls katalysiert. Über die Messungsmethodik bei Metallsolkatalysen wolle man die Darlegungen von V. Henri (5) vergleichen.

Wichtig sind ferner die Erfahrungen Bredigs über die Hemmung der Metallsolkatalysen durch Spuren von SH_2 (noch 0,000003 Mol im Liter wirkt stark verzögernd), Blausäure, Jod, Phosphor, Sublimat und einigen anderen Stoffen. Auf Iridiumsol ist nach Brossa Jod wirkungslos, und Alkalien fördern die Wirkung nicht wie bei Platinsol. Diese hemmenden Wirkungen erklärt man mit Bredig am besten durch die Annahme, daß der hemmende Stoff die wirksame Oberfläche des Platins chemisch verändert, z. B. durch Bildung von Sulfit oder Cyanür. Nach längerer Zeit „erholt" sich das Platin von der „Vergiftung" und wird neuerlich wirksam, indem sich durch Verbrennung der Blausäure die wirksame Oberfläche wieder herstellt. Blausäure „vergiftet" übrigens nur Platinsol, nicht aber auch Platinmohr. Da wir in den Enzymen relativ sehr empfindliche und leicht veränderliche Katalysatoren kennen,

---

1) Bredig u. M. Fortner, Ber. Chem. Ges., *37*, 798 (1904). — 2) Ascoli u. Izer, Berlin. klin. Woch.schr., *4*, 96 (1907). — 3) G. A. Brossa, Ztsch. physik. Chem., *66*, 162 (1909). — 4) G. Bredig u. F. Sommer, Ztsch. physik. Chem., *70*, II, 34 (1910). — 5) V. Henri, C. r. Soc. Biol., *60*, 1041 (1906).

so sind die Hemmungserscheinungen an den „anorganischen Fermenten“ eine bemerkenswerte Parallele. Allerdings wissen wir heute noch nicht, wie weit die tatsächliche Analogie geht. Jedenfalls sind die Platinhemmungsstoffe „Antikatalysatoren“ im Sinne BREDIGS und beeinflussen den Reaktionseffekt durch eine Wirkung auf den Katalysator (1).

Bei dem häufig zu beobachtenden Einfluß von Alkaloiden und deren Salzen auf die Katalyse hat man, wie BROWN und NEILSON (2) ausgeführt haben, zu beachten, daß es bei den letzteren sehr auf die Art des Säureanions im Alkaloidsalz ankommt. So erwiesen sich die Alkaloidsalze von HCl, HBr, HNO_3, aber auch die Metallsalze dieser Säuren als unwirksam, während die Salze von Essigsäure, Valeriansäure und Citronensäure beschleunigend wirkten. Zweifellos hat man es hier mit Adsorptionserscheinungen zu tun.

Eine Theorie der Metallsolkatalysen läßt sich zurzeit ebensowenig aufstellen wie auf den anderen Gebieten der Katalyse. Doch neigt man sich auch hier den oben auseinander gesetzten Anschauungen zu, daß Zwischenprodukte hierbei eine maßgebende Rolle spielen und es sich um Stufenreaktionen handle. BREDIG selbst (1901) hält die HABERsche Anschauung, daß die Platinkatalyse des Hydroperoxyds in einer stufenweisen Reduktion und Oxydation besteht, nach den Gleichungen:

$$y\,H_2O_2 + n\,Pt = Pt_nO + y\,H_2O$$
$$Pt_nO_y + y\,H_2O_2 = n\,Pt + y\,H_2O + y\,O_2$$

für die einwandfreieste Darstellung des Vorganges. Über die anderen bisher aufgestellten Theorien findet man bei BREDIG l. c. nähere Darlegungen. Die Knallgaskatalyse durch Platin ist durch ERNST, sowie durch A. v. HEMPTINNE (3) studiert worden. Ersterer arbeitete mit BREDIGschem Platinsol, letzterer mit Platinmohr.

§ 5.

Allgemeine Chemie der Enzyme (4).

BERZELIUS (5), der scharfsinnige Beurteiler der katalytischen Wirkungen, erkannte bereits klar, daß es sich bei den sogenannten Fermentwirkungen im Wesen nur um Kontaktwirkungen handle, und er stand nicht an, in richtiger Vorahnung zu schreiben, daß vielleicht Tausende

---

1) Die gegenteilige Ansicht von R. RAUDNITZ, Ztsch. physik. Chem., *37*, 551 (1901), ist durch BREDIG widerlegt worden, ebenda, *38*, 122 (1901). — 2) O. H. BROWN u. C. H. NEILSON, Amer. Journ. Physiol., *13*, 427 (1905). — 3) ERNST, Ztsch. physik. Chem., *31*, 266 (1899); *37*, 448 (1901). A. v. HEMPTINNE, Ebenda, *27*, 429 (1898); Bull. Acad. Roy. Belg., (3), *36*, 155 (1898). — 4) Außer den p. 84, Anm. 1 zitierten Schriften von OSTWALD und BREDIG, welche auch die Enzymwirkungen berücksichtigen, seien folgende Werke namhaft gemacht: E. DUCLAUX, Traité de Microbiologie, *2* (Paris 1899). J. EFFRONT, Die Diastasen, deutsch von BÜCHELER (Leipzig 1900). G. v. BUNGE, Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chem., 4. Aufl. (1898). J. R. GREEN, Die Enzyme, deutsch von WINDISCH (Berlin 1901). EMMERLING, Die Enzyme in ROSCOE-SCHORLEMMER, Ausführl. Lehrb. d. Chem., *9*, 332 (1901). F. HOFMEISTER, Die chem Organisat. d. Zelle (1901). R. HÖBER, Physik. Chem. der Zelle, 3. Aufl. (1911). E. ZUNZ, Die Fermente in Abderhaldens Biochem. Handlexikon, *5*, 538 (1911). W. M. BAYLISS, The Nature of Enzyme Action (London 1908). H. EULER, Allgem. Chem. d. Enzyme (Wiesbaden 1910). C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 3. Aufl. (Leipzig 1910). V. HENRI, Cours de Chimie physique (Paris 1906). F. BOTAZZI, Principi di Fisiologia I (Milano 1906). R. O. HERZOG, Chem. Geschehen im Organismus (Heidelberg 1905). — 5) J. BERZELIUS, Lehrb., 3. Aufl., *6*, 22.

von katalytischen Vorgängen sich im lebenden Organismus abspielen. Von den Physiologen war es wohl zuerst C. LUDWIG (1), welcher die hohe Bedeutung der Katalysen im Organismus würdigte. Sein Ausspruch, daß es leicht dahin kommen dürfte, daß die physiologische Chemie ein Teil der katalytischen würde, wird treffend illustriert, wenn wir einen der hervorragendsten zeitgenössischen Biochemiker, F. HOFMEISTER (2), in folgenden Worten vernehmen: „So gelangen wir zur Vorstellung, daß die Träger der chemischen Umsetzung in der Zelle Katalysatoren von kolloider Beschaffenheit sind, einer Vorstellung, die mit anderweitig direkt ermittelten Tatsachen in bester Übereinstimmung steht. Denn was sind die Fermente des Biochemikers anderes als Katalysatoren von kolloider Natur? Daß man den Fermenten noch bestimmte Eigenschaften zuschreibt, wie Zerstörbarkeit durch Hitze, Fällbarkeit durch Alkohol u. dgl., erklärt sich zum Teil aus der kolloiden Natur derselben und betrifft zum Teil akzidentelle Eigenschaften, welche mit ihrer chemischen Leistung nichts zu tun haben.“

In der Tat läßt die OSTWALDsche Charakterisierung der Katalysatoren als Stoffe, welche in minimalen Mengen bereits wirksam die Geschwindigkeit von Reaktionen ändern und in den Endprodukten der Reaktion nicht auftreten, klar erkennen, daß gerade diese Merkmale auch das bilden, was uns an den Fermenten der lebenden Zelle am meisten auffallen muß. Alle anderen Merkmale, welche für die Enzyme als charakteristisch gelten: die beschränkte, oft ganz spezifisch eingeengte Wirkungssphäre, die Hemmung durch Gifte, die Unbeständigkeit bei höherer Temperatur usw. hat man bereits mehr oder weniger ausgeprägt bei inorganischen Katalysatoren ebenso gefunden, und sie bilden keinen Unterscheidungspunkt zwischen letzteren und den Enzymen, wenn sie auch bei den „Katalysatoren der Zelle“ besonders ausgeprägt aufzutreten pflegen.

Eine physiologisch-chemische Besonderheit, die wir bei anderen Katalysatoren vermissen, kommt den Enzymen fast allgemein zu. Dies ist die Eigentümlichkeit, nach Injektion in das Kreislaufsystem von Tieren Antikörper zu erzeugen, welche imstande sind, ganz spezifisch die Wirksamkeit der injizierten Enzymart zu hemmen. Von diesen Antifermenten oder Antienzymen wird noch weiter unten die Rede sein. Da bisher nur Antikörper von Eiweißstoffen bekannt geworden sind, so kann diese Reaktion als ein Indizienbeweis für die Eiweißnatur der Enzyme angesehen werden. Bisher ist es nur von der Katalase noch nicht gelungen, in der Blutbahn von Tieren Antistoffbildung zu erzeugen (3), und dann hat BERGELL (4) behauptet, daß das tryptische Ferment, welches aus Peptonen und Peptiden Tyrosin abspaltet, kein Antiferment zu erzeugen vermag. Da jedoch für den letzteren Fall außerdem berichtet wird, daß dieses Enzym durch manche Fermentgifte, wie Sublimat, nicht beeinflußt wird, halte ich diese Angaben noch nicht für gesichert.

Die so auffälligen Wirkungen der Enzyme waren auch viel früher bekannt als die stofflichen Eigenschaften dieser Substanzen. Von der Alkoholgärung abgesehen, wurden zunächst bekannt die eiweißlösende Wirkung des Magensaftes durch SPALLANZANI (5), die Stärke verzuckernde

---

1) C. LUDWIG, Journ. prakt. Chem. (2), *10*, 153; Lehrb. d. Physiol., 2. Aufl., *1*, 50. — 2) HOFMEISTER, Organisation d. Zelle p. 14 (1901). — 3) H. DE WAELE u. VANDEVELDE, Biochem. Ztsch., *9*, 264 (1908). — 4) P. BERGELL, Ztsch. klin. Med., *57*, 381 (1905). — 5) LAZZ. SPALLANZANI, Versuche üb. d. Verdauungsgeschäft (Leipzig 1785).

Wirkung (diastasehaltigen) frischen Klebers durch Kirchhoff und Dubrunfaut (1) und die Rohrzuckerinversion durch Hefeflüssigkeit durch Mitscherlich. Das Verdienst, ein pflanzliches Enzym so weit als möglich rein dargestellt und seine wesentlichen Eigenschaften studiert zu haben, erwarben sich zuerst Payen und Persoz bezüglich der Malzdiastase (2). Wenig später war hinsichtlich des Magenpepsins Eberle und Th. Schwann (3) ein ähnlicher Erfolg beschieden, und fast gleichzeitig entdeckten Liebig und Wöhler (4) das Amygdalin spaltende Enzym der bitteren Mandeln, welches von ihnen als „Emulsin“, von Robiquet (5) als „Synaptase“ benannt wurde. 1840 entdeckte Bussy das „Myrosin“. In die 50er Jahre fällt die Entdeckung der Oxydasen durch Schoenbein, sowie des Erythrozym durch Schunck; Hefeinvertin wurde erst 1860 von Berthelot als Rohpräparat dargestellt, alle übrigen Enzyme sind in den letzten Dezennien des 19. Jahrhunderts entdeckt worden. Diese Erfolge brachten es mit sich, daß man die abtrennbaren Enzyme als „ungeformte Fermente“ von den fermenthältigen Hefen und Bacterien, aus denen Enzyme nicht abgetrennt werden konnten, als „geformten Fermenten“ unterschied. Die heutige Benennung „Enzyme“ rührt von Kühne (6) her und wird nach dem Vorschlage Hansens (7) auf die „ungeformten“ Fermente beschränkt.

Die auch in neuerer Zeit wiederholten Versuche, die Fermentreaktionen als von den übrigen katalytischen Vorgängen verschieden anzusehen, müssen als erfolglos hingestellt werden (8). Näheres hierüber bringt der Abschnitt über die Kinetik der Enzymreaktionen.

Von einer näheren Kenntnis der stofflichen Eigenschaften der Enzyme kann heute nicht gesprochen werden, weil alle unsere Erfahrungen an kolloiden Stoffgemischen, welche die charakteristische Enzymwirkung in möglichst hohem Grade zeigten, gewonnen worden sind. Bei den Bemühungen, Enzyme zu isolieren, kann es sich bei dem heutigen Stande der Methodik nur darum handeln, Präparate zu gewinnen, welche die ins Auge gefaßte Enzymwirkung allein ohne Begleitwirkungen aufweisen. Die gewöhnlich angewendeten Fällungsmethoden mit Alkohol und Äther lassen die Wirksamkeit der Enzyme nicht ungeschwächt; am besten hat sich die Methode des Aussalzens mit Ammonsulfat bewährt (9). In wässeriger Lösung sind Enzyme meist wenig haltbar. Unter diesen Verhältnissen ist es begreiflich, wenn die Ansichten der Forscher selbst in so fundamentalen Fragen, wie bezüglich der Zugehörigkeit der Enzyme zu den Proteiden, weit auseinandergehen. So kommen Wroblewski (10) wie Osborne (11) bezüglich der Malzdiastase zu dem Ergebnis, daß es

---

1) C. Kirchhoff, Schweigg. Journ., *14*, 389 (1815). Dubrunfaut, Mém. sur la saccharification, Soc. Agricult. (Paris 1823). — 2) Payen et Persoz, Ann. de Chim et Phys. (2), *53*, 73 (1833); *60*, 441 (1835). — 3) Eberle, Physiol. d. Verdauung (1834). Th. Schwann, Müllers Arch. (1836), p. 90. — 4) F. Wöhler u. Liebig, Pogg. Ann., *41*, 345 (1837). — 5) Robiquet, Berzelius' Jahresber., *19*, 471 (1840). — 6) W. Kühne, Untersuch. a. d. physiol. Inst. Heidelberg, *1*, 291 (1878). — 7) A. Hansen, Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg, *3*, 253 (1885). Bietet eine anziehende historische Skizze über Enzymlehre. — 8) Vgl. die Polemik zwischen G. Bredig, Chem.-Ztg., *31*, 184 (1907), Th. Bokorny, Zentr. Bakter. II, *21*, 193 (1908). O. Loew, Ebenda, p. 198; Biochem. Ztsch., *31*, 159 (1911); Pflüg. Arch., *102*, 95 (1904). — 9) Vgl. die Angaben über Diastasedarstellung bei W. Schneidewind, Landw. Jahrb., *35*, 911 (1907). F. Münter, Ebenda, *39*, Erg.-Bd. III, 298 (1910). — 10) Wroblewski, Ztsch. physiol. Chem., *24*, 173. Auch Loew, Pflüg. Arch., *27*, 203 (1882) hält die Enzyme für peptonartige Stoffe. — 11) Osborne u. Campbell, Journ. Amer. Chem. Soc., *18* (1896).

sich um einen proteosenartigen Stoff handeln dürfte, während HIRSCHFELD und LANDWEHR (1), sowie FRÄNKEL und HAMBURG (2) die Eiweißnatur der Diastase in Abrede stellen. Ähnlich steht es bezüglich des Hefeinvertins. Der Bericht von CL. FERMI (3) über stickstoffreie Enzyme ist vorerst wohl mit Reserve aufzunehmen. Dem Magenpepsin gaben PEKELHARING (4) und NENCKI (5) die hochkomplizierte Zusammensetzung eines Nucleoproteids, und FRIEDENTHAL (6) hat sogar alle Enzyme als Nucleoproteide angesehen. Angesichts dieser schwerwiegenden Differenzen hat es auch keinen Zweck, auf die vorhandenen Elementaranalysen (7) näher einzugehen. Nach PANZER (8) binden Enzyme (Diastase, Invertin) sehr viel Chlorwasserstoffgas und verlieren ihre Wirksamkeit; die (übrigens nicht näher bekannte) HCl-Bindung kann nur sehr locker sein, da im Vakuum HCl wieder abgegeben wird und Diastase sogar wieder wirksam wird.

Die kolloiden Eigenschaften wässeriger Enzymlösungen sind in letzter Zeit mit einigem Erfolg studiert worden. So steht es durch die Feststellungen von ZUNZ (9) außer Zweifel, daß bestimmte Enzymlösungen oberflächenaktiv sind, und daß es sich hier um lyophile Sole handelt. In anderen Fällen wird wohl die Lösung weniger hoch dispers sein und man wird es nur mit suspensionsartigen Solen zu tun haben. Die Adsorptionseigenschaften äußern sich naturgemäß bei den Enzymen, deren Wirkungen bereits durch minimale Stoffmengen ausgeübt werden, in hohem Maße. Die Adsorption durch festes Eiweiß oder Bleiphosphat ließ sich vielfach als Mittel zur Anreicherung an Enzym benützen (10) und man kann diese Adsorptionsverbindung nach JACOBY (11) bei Fibrinflocken, welche peptisches oder tryptisches Enzym gespeichert halten, durch Zusatz von Säure oder Alkalien wieder lösen. Die verschieden starke Adsorption von differenten Enzymen an Filtrierpapier hat GRÜSS (12) dazu benützt, um manche Enzyme aus Pflanzenextrakten von begleitenden Enzymen zu trennen („Capillarisation" von GRÜSS). Nach HAMBURGER (13) kann man Agarplatten, welche auf Enzym produzierende Flächen aufgelegt werden, dazu benützen, um Enzyme, selbst in ihrer Lokalisation, nachzuweisen. Aus den eingehenden Untersuchungen von DAUWE (14), HEDIN (15), MICHAELIS (16) sei besonders auf die Versuche des letztgenannten Forschers hingewiesen, welche gezeigt haben, daß das elektrische Verhalten des Adsorbens für Aufnahme und Nichtaufnahme bestimmter Enzyme entscheidend ist. Kaolin, welches nur basische Farbstoffe adsorbiert, also sich sauer verhält, adsorbiert Invertin nicht. Hingegen wird dieses Enzym ausgesprochen

---

1) HIRSCHFELD u. LANDWEHR, Pflüg. Arch., *39*, 499. — 2) S. FRÄNKEL u. HAMBURG, Hofmeisters Beitr., *8*, 389 (1906). — 3) CL. FERMI, Lo sperimentale (1896), p. 245. — 4) C. A. PEKELHARING, Ztsch. physiol. Chem., *35*, 8 (1902). — 5) M. NENCKI u. N. SIEBER, Ztsch. physiol. Chem., *32*, 291 (1901); Arch. sc. biol. Pétersbourg, *9*, 47 (1902). — 6) H. FRIEDENTHAL, Arch. Anat. Physiol. (1900), p. 181. P. A. LEVENE, Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 505 (1901). — 7) Vgl. DUCLAUX, l. c. p. 109 und EFFRONT, l. c. p. 23. — 8) TH. PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *82*, 276 (1912). — 9) E. ZUNZ, Archiv. di Fisiol. (1910), *7*, 137. — 10) Vgl. A. W. PETERS, Journ. Biol. Chem., *5*, 367 (1908). R. NEUMEISTER, Ztsch. f. Biol., *30*, 453 (1894). A. WURTZ, Compt. rend., *93*, 1104 (1881). — 11) M. JACOBY, Biochem. Ztsch., *2*, 144, 247 (1906); *4*, 21 (1907). — 12) J. GRÜSS, Ber. Botan. Ges., *26*a, 620 (1908); *27*, 313 (1909). Verhandl. Naturf. Ges. (1910) (2), *1*, 72. Biologie u. Capillaranalyse der Enzyme (Berlin 1912). — 13) H. J. HAMBURGER, Archiv. Néerland. sc. exact. (2), *13*, 428 (1908). — 14) F. DAUWE, Hofmeisters Beitr., *6*, 426 (1905). — 15) S. G. HEDIN, Biochem. Journ., *2*, 81, 112 (1907). Ergebn. d. Physiol., *9*, 433 (1910). — 16) L. MICHAELIS u. M. EHRENREICH, Biochem. Ztsch., *10*, 283 (1908); *12*, 26 (1908).

von Tonerde adsorbiert, welche nur saure Farbstoffe aufnimmt und sich als basisches Kolloid darstellt. Während also Invertin Säurecharakter zeigt, wird Malzdiastase nur bei saurer Reaktion von Kaolin adsorbiert und verhält sich sonst so wie Trypsin, Pepsin, Ptyalin annähernd amphoter. Diese Erfahrungen fanden auch in den Versuchen von MICHAELIS (1), HENRI (2), ISCOVESCO (3) und LEBEDEW (4) über die Kataphorese von Enzymen eine weitere Stütze.

Mit Wasser lassen sich die an Kohle adsorbierten Enzyme nicht auswaschen, doch kann man sie, wie HEDIN und JAHNSON-BLOHM (5) fanden, durch andere Kolloide aus der Kohle entfernen, eventuell bei gleichzeitigem Zufügen von Kolloid und Enzym die Enzymadsorption hintanhalten. Da HEDIN eine besonders starke Wirkung von den oberflächenaktiven Solen von Saponin und Cholesterin sah, so wäre zu vermuten, daß die Capillaraktivität der verwendeten Kolloide entscheidend wirkt. Über die Beeinflussung der Wirkung der an Kohle oder andere Materialien adsorbierten Enzyme geht aus HEDINs Erfahrungen für Lab und Trypsin hervor, daß die Wirkung geschwächt, aber nicht aufgehoben erscheint; ähnliches gilt nach unveröffentlichten Versuchen im hiesigen Institute auch für Malzdiastase.

Das elektrische Verhalten von Adsorbens und Ferment spielt auch bei der Filtration von Enzymen, außer der Porenweite des Filters eine Rolle; wenigstens fand HOLDERER (6) eine ausgesprochene Begünstigung des Passierens von Enzymlösungen durch Porzellanfilter durch zugefügtes Alkali. Durch Sättigen der Filterkerze mit Eiweiß läßt sich auch hier die Adsorption am Filter vermeiden. Ferner ist der Adsorption von Elektrolyten durch Enzyme zu gedenken. Da viele Membranen das Enzym energisch adsorbieren, so stößt das Ausdialysieren von Enzymlösungen oft auf große Schwierigkeiten (7). Das Verhalten von Enzymen zu kolloidalen Lösungen ist im ganzen noch wenig bekannt. Interessant ist die Angabe von REISS (8), wonach Lab und Trypsin beim Schütteln der Fermentlösung mit Lecithin-Chloroformlösung in die letztere übergehen. Die (wenig ausgesprochene) Wirkung inorganischer Kolloide auf Pepsin wurde von PINCUSSOHN (9) studiert. Zu bemerken ist, daß mehrfache Angaben vorliegen, wonach stark viscöse Medien die Enzymwirkungen vermindern (10).

Daß die Schutzkolloide bei den Enzymen eine bedeutsame Rolle spielen, ist zu erwarten, und wurde durch eine große Zahl von Erfahrungen bestätigt. Selbst bei Reaktionen auf spezielle Enzyme hat man vielfach nicht auf das Enzym selbst, sondern auf Schutzkolloide reagiert (11). So ist zweifelsohne die von GUIGNARD (12) zum Myrosin-

---

1) L. MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *16*, 81, 475; *17*, 231 (1909); *19*, 181 (1909). — 2) V. HENRI, Ebenda, *16*, 473 (1909). — 3) H. ISCOVESCO, Ebenda, *24*, 53 (1909). — 4) A. v. LEBEDEW, Ebenda, *26*, 221 (1910). — 5) S. G. HEDIN, l. c. (1910); Ztsch. physiol. Chem., *82*, 175 (1912). G. JAHNSON-BLOHM, Ebenda, p. 178. — 6) M. HOLDERER, Compt. rend., *149*, 1153 (1909); *150*, 285, 790 (1910); *155*, 318 (1912); Thèse Paris (1911). D. J. LEVY, Journ. Infect. Diseas., *2*, 1 (1905). S. P. SWART, Biochem. Ztsch., *6*, 358 (1907). — 7) Vgl. A. SLOSSE u. H. LIMBOSCH, Arch. internat. de Physiol., *8*, 417 (1909); Bull. Soc. Roy. Sc. med. Bruxelles (1909), p. 132. A. J. VANDEVELDE, Biochem. Ztsch., *1*, 408 (1906). A. E. PORTER, Zentr. Physiol. (1911), p. 207. — 8) E. REISS, Hofmeisters Beitr., *7*, 151 (1905). — 9) L. PINCUSSOHN, Biochem. Ztsch., *8*, 387 (1908). — 10) Vgl. ACHALME u. BRESSON, Compt. rend., *152*, 1328. 1621 (1911). Für Invertin und Gummi arabicum: E. PANTANELLI, Rend. Accad. Linc. Rom (5), *15*, I, 377 (1906). — 11) L. ROSENTHALER, Biochem. Ztsch., *26*, 9 (1910). — 12) L. GUIGNARD, Compt. rend., *111*, 249, 920 (1890).

nachweis verwendete MILLONsche Reaktion der Myrosinschlauchzellen bei Cruciferen keine Myrosinreaktion, sondern durch begleitende Kolloidstoffe veranlaßt, ebenso ist die von WIESNER (1) angewendete Reaktion des Gummifermentes mit Orcin + HCl, oder die von WINKEL (2) angegebene Reaktion von Enzymen mit Vanillin + HCl auf eiweißartige Schutzkolloide zu beziehen. Qualitative Reaktionen auf Enzyme selbst sind bisher nicht bekannt.

Die kolloiden Eigenschaften von Enzymen bedingen öfters, daß länger dauerndes Schütteln der Lösungen Inaktivierung herbeiführt. Besonders bei proteolytischen Enzymen und Lab sind diese Erscheinungen beobachtet worden (3).

Im Anschluß an die Kolloidchemie der Enzyme sei noch erwähnt, daß man wiederholt erfolgreich versucht hat, den Fortgang von Enzymreaktionen ultramikroskopisch zu verfolgen [AGGAZZOTTI (4), KREIDL und NEUMANN (5)].

In einer Reihe von Fällen läßt sich ohne Schwierigkeiten ein fermentreiches Extrakt aus Pflanzenmaterialien gewinnen, welches selbst die bereits von den ersten Forschern auf diesem Gebiete (PAYEN und PERSOZ, BERTHELOT u. a.) verwendete Umfällung durch Alkohol ohne empfindliche Einbuße an Wirksamkeit aushält. WITTICH (6) führte die seither so viel verwendete Methode ein, die erhaltene enzymreiche Alkoholfällung in konzentriertem Glycerin zu lösen, wodurch man recht haltbare Fermentlösungen gewinnt. Ist in dem zuerst gewonnenen Extrakt nicht so viel Enzym vorhanden, daß die Wirkungen mit der gewünschten Schnelligkeit eintreten, so kann man das Mitreißen der Enzyme durch Niederschläge nach BRÜCKE (7), LOEW (8), zur Gewinnung wirksamer Fraktionen benützen, oder man verwendet die adsorptive Anreicherung, wie sie bei proteolytischen Enzymen durch eingebrachte Fibrinflocken leicht erreicht wird [WURTZ, NEUMEISTER (9)]. Aussalzen durch Ammoniumsulfat leistet bei nicht zu enzymarmen Lösungen oft sehr gute Dienste bei der Isolierung (10). Näheres über die Methoden zur Enzymdarstellung wolle in den Sammelwerken über Enzymologie nachgesehen werden; die neueste Zusammenstellung rührt von MICHAELIS (11) her.

Es wurde bereits erwähnt, daß alle Bemühungen, die chemische Zugehörigkeit der Enzyme aufzuklären, bisher erfolglos geblieben sind. Auch SCHNEIDEWIND (12) mußte vor nicht langer Zeit bei seiner Bearbeitung des Diastaseproblems bekennen, daß man unmöglich Beziehungen zwischen Stickstoffgehalt und Wirksamkeit der einzelnen Fraktionen erkennen könne. Auch heute gilt noch der Satz, daß wir von den En-

---

1) J. WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *92*, 40 (1885). — 2) M. WINCKEL, Naturf. Ges. (1904), *2*, 1, 209. — 3) S. u. S. SCHMIDT-NIELSEN, Ztsch. physik. Chem., *69*, 547 (1909). A. O. SHAKLEE u. S. J. MELTZER, Amer. Journ. Physiol., *25*, 81 (1909). M. HARLOW u. P. STILES, Journ. Biol. Chem., *6*, 359 (1909). — 4) A. AGGAZZOTTI, Ztsch. allgem. Physiol., *7*, 62 (1907). — 5) A. KREIDL u. A. NEUMANN, Zentr. Physiol. (1908), p. 133. — 6) v. WITTICH, Pflüg. Arch., *2*, 193 (1869); *3*, 339 (1870). — 7) BRÜCKE, Sitz.ber. Wien. Ak., *43*, 601 (1861). COHNHEIM, Virch. Arch., *28*, 242 (1863). DANILEWSKI, Ebenda, *25*, 279 (1862). — 8) O. LOEW, Pflüg. Arch., *27*, 203. — 9) A. WURTZ, Compt. rend., *93*, 1104 (1881). R. NEUMEISTER, Ztsch. Biolog., *30*, 453 (1894). — 10) Vgl. OSBORNE u. CAMPBELL, Ber. Chem. Ges., *29*, 1156 (1896). N. KRAWKOW, Journ. russ. phys. chem. Ges. (1887), *1*, 272. — 11) L. MICHAELIS, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *III*, 1, 1 (1910). — 12) W. SCHNEIDEWIND, Naturforsch. Ges. (1906), *2*, 1, 173.

zymen kaum mehr als ihre Wirkung kennen; wie BUNGE (1) mit Recht bemerkt, „hat die Fermente wahrscheinlich noch niemand gesehen".

Eine weitere Schwierigkeit der Enzymforschung liegt darin, daß es häufig nicht gelingt, die Enzyme, etwa so wie Diastase, Invertin, Pepsin massenhaft aus dem Material in Lösung zu bringen. Solche Fälle haben zu der Vorstellung geführt, daß es „Enzymwirkungen des Plasmas" gibt, welche sich vom lebenden Protoplasma nicht abtrennen lassen. Wie sehr eine unvollkommene Methodik derartige Vorstellungen erzeugt, hat das Beispiel der Alkoholgärung drastisch vor Augen geführt. Nur eine möglichst vollkommene Zertrümmerung der Zellen und ein energisches Auspressen des Zellsaftes war, wie BUCHNERS erfolgreiche Arbeiten erwiesen haben, nötig, um die Existenz eines Alkoholgärungsenzyms zu erweisen. Seither sind auch Ansichten, wie jene die Enzyme als „lebend", als „Protoplasmasplitter" zu bezeichnen, als unhaltbare und unfruchtbare Theorien aus dem Kreise der Forschung verschwunden.

Hält man auch in jenen Fällen, in denen die fermentativen Vorgänge in der Zelle sich vom Protoplasma experimentell chemisch nicht scheiden lassen, die exakt wissenschaftliche Ansicht fest, daß wir es hier mit unlöslichen, oder energisch adsorbierten katalytisch wirksamen Zellkolloiden zu tun haben, so folgt daraus ohne weiteres, daß der Organismus nicht nur leicht abzusondernde, oft auch aus lebenden Zellen reichlich herausdiffundierende Enzyme produziert, wie sie z. B. Pepsin, Trypsin, Invertin, Diastase darstellen, sondern auch Enzyme, welche dem Zellplasma fest anhaften und ihre Wirkung nur intracellulär entfalten können. Die ersteren Enzyme nennt man passend Sekretionsenzyme, die letzteren Endoenzyme oder intracelluläre Fermente. Schon NASSE (2) hatte die Verbreitung und die hohe Bedeutung der fermentativen Vorgänge in der Zelle, sowie die Schwierigkeit, die hierbei in Betracht kommenden Fermente vom Plasma gesondert zu gewinnen, richtig erkannt. In der modernen Biologie spielen, wie ein Blick auf die Darstellung der einschlägigen Verhältnisse von VERNON (3) zeigt, die Endoenzyme eine außerordentlich wichtige Rolle. Beim Studium der Wirkungen der Endoenzyme hat die Ausbildung der aseptischen Autolyse die größte methodische Bedeutung gewonnen. Man verzichtet auf die Abtrennung der Enzyme und hält den fein verteilten Organbrei oder Preßsaft bei strenger Abhaltung von Mikroben (4) und bei konstanter günstiger Temperatur mit den zu spaltenden Substanzen längere Zeit hindurch in Berührung. Allerdings hat diese Methodik den Nachteil, daß wir weder über die stoffliche Natur der Enzyme noch über deren Wirkungssphäre etwas Bestimmtes erfahren. Selbst für diese Enzyme bestehen keine zwingenden theoretischen Gründe, sie sämtlich als Eiweißstoffe anzusehen, wenn es auch wahrscheinlich ist, daß die Zelle in

---

1) BUNGE, Lehrb. d. physiol. Chem., 4. Aufl., p. 171 (1898). M. ARTHUS, Zentr. Physiol., *10*, 225 (1896), ging so weit, zu sagen, daß die Enzyme überhaupt keine Stoffe, sondern Eigenschaften seien. — 2) O. NASSE, Chem. Zentr. (1889), *I*, 440. — 3) H. M. VERNON, Ergebn. d. Physiol., *9*, 138 (1910); Intracellular Enzymes (London 1908). M. JACOBY, Ergebn. d. Physiol., *1*, 1, 213 (1902); Hofmeisters Beitr., *3*, 446 (1903). A. OSWALD. Biochem. Zentr., *3*, Nr. 12—13 (1905). Beteiligung von Endoenzymen am Energieverbrauch der Zelle: M. RUBNER, Berlin. Akad. (1912), p. 124. — 4) Dies geschieht seit den Arbeiten von A. MUNTZ, Ber. Chem. Ges., *8*, 776 (1875). BOUSSINGAULT, Agronomie, *6*, 137 (1878), durch Chloroformzusatz. E. FISCHER schlug vor, Toluol anzuwenden. KONING, Chem. Zentr. (1900), *II*, 1279 und BEIJERINCK nennen das Absterben lebender Zellen unter Vernichtung des Plasmas und Erhaltenbleiben der Enzyme „Necrobiose".

ihrem reichen Proteidvorrat manche Katalysatoren enthält. Es ist aber ebenso möglich, daß es geradeso „Katalysatoren der lebenden Zelle" aus den verschiedensten Stoffklassen gibt, so wie auch inorganische Katalysatoren sehr heterogener Natur sind. Mit BAER (1) kann man die Wirkungen der Endoenzyme auf fremde zugesetzte Stoffe als Heterolyse von der Autolyse oder der Wirkung auf die eigenen Zellstoffe trennen. Wichtige methodische Angaben über Preßsaftgewinnung, Nachweis von proteolytischen Endoenzymen bringen neuere Arbeiten von BUCHNER (2) und von ABDERHALDEN (3).

Angesichts der vielgestaltigen katalytischen Wirkungen, welche besonders die Arbeiten der Schule HOFMEISTERS für den Haushalt der Zelle entrollt haben, dürfen wir mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß in der lebenden Zelle ein ganzes Arsenal von differenten Enzymen in Verwendung steht. Für die Leberzellen gelang es bis jetzt bereits die Koexistenz von 10—12 verschiedenen Endoenzymen sicherzustellen. Für die Pflanzenzellen scheinen, wie die eigenen Erfahrungen des Verfassers über die Enzyme der Wurzelspitze lehren, analoge Verhältnisse zu erwarten zu sein. In reifen Bananen fand BAILEY (4) sechs Enzyme; ebensoviele kommen nach KAMMANN (5) im Roggenpollen vor. DOX (6) fand in Penicillium Camemberti 11 Endoenzyme, in anderen Schimmelpilzen mindestens 14. Ein regulatorisch abgestuftes gleichzeitiges Wirken aller dieser Enzyme liegt, wie schon HOFMEISTER ausgeführt hat, durchaus im Bereiche der Möglichkeit, und man braucht wohl kaum mit SCHMIDT-NIELSEN (7) anzunehmen, daß diese Enzymwirkungen sich nur in zeitlichem Nacheinander abspielen können.

Die Enzyme können, wie die autolytischen Versuche zeigen, das Leben der Zellen lange überdauern. WHITE (8) hat gezeigt, daß sich die Fermente im ruhenden Samen mehrere Dezennien, viel länger als die Keimkraft, wirkungsfähig erhalten. Nach SEHRT (9) übt Mumienmuskel im Verein mit Pankreas auf Traubenzucker noch eine sehr bedeutende glucolytische Wirkung aus.

Ausblicke auf die stofflichen Eigenschaften der Enzyme eröffnet schließlich auch das Studium ihrer spezifischen Wirksamkeit. Es ist nicht immer leicht, angesichts der Vielgestaltigkeit gleichzeitig vorhandener Enzymwirkungen an lebendem oder Autolysenmaterial eine Entscheidung darüber zu treffen, ob mehrere und wie viele Einzelwirkungen von einem einzigen Enzym ausgeübt werden. Infolge dieser Schwierigkeiten wissen wir z. B. heute noch nicht einmal, ob dasjenige, was wir „Diastase" oder „Tyrosinase" nennen, ein Einzelferment oder eine derzeit noch nicht getrennte Fermentkombination darstellt. Wo man, wie es JACOBSON (10) bezüglich der Guajac-Reaktion von Diastasepräparaten gelang, direkt zeigen kann, daß das Präparat durch bestimmte

---

1) J. BAER, München. med. Wochschr. (1906), Nr. 44. — 2) E. BUCHNER, Arch. f. Anat. u. Physiol. (1906), p. 548. — 3) E. ABDERHALDEN u. H. PRINGSHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *65*, 180 (1910). — 4) E. M. BAILEY, Proceed. Amer. Soc. Biol. Chem. (1911), p. 43. — 5) O. KAMMANN, Biochem. Ztsch., *46*, 160 (1912). — 6) A. W. DOX, Journ. Biol. Chem., *6*, 461 (1909); U. S. Dept. Agric. (Washington 1910); The Plant World, *15*, 40 (1912). — 7) S. SCHMIDT-NIELSEN, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 73. Enzymer og enzym virkninger (Stockholm 1905). — 8) J. WHITE, Proceed. Roy. Soc. Lond. B, *81*, 417 (1909). — 9) E. SEHRT, Berlin. klin. Woch.schr. (1904), Nr. 19. — 10) J. JACOBSON, Ztsch. physiol. Chem., *16*, 340 (1892). Einen gegenteiligen Standpunkt vertritt J. GRÜSS, Biologie u. Capillaranalyse d. Enzyme (Berlin 1912).

Eingriffe die Fähigkeit verliert, Guajac-Emulsion zu bläuen, ohne daß seine stärkeverzuckernde Wirksamkeit gelitten hat, liegt es natürlich nahe, in dem ursprünglichen Präparate zwei koexistente Enzyme anzunehmen. Ebenso ergibt sich dieser Schluß, wenn (wie es gleichfalls bei der guajacbläuenden Wirkung und der diastatischen Wirkung beobachtet wird) von Präparaten aus einer Pflanzenart beiderlei Enzymeffekte verursacht werden, während anderes Material die eine Wirkung (Guajacbläuung) vermissen läßt und nur stark diastatisch wirkt.

Armstrong(1) konnte die komplexe Natur des Mandelenzyms aus dem Nachweise erschließen, daß ein auf Mandelsäurenitrilglucosid (Prunasin) wirksames Enzym (Prunase) anderweitig verbreitet ist, welches auf das Amygdalin nicht wirkt. Letzteres wird durch die Amygdalase (die im Mandelemulsin neben Prunase enthalten sein muß) nur in Prunasin und Glucose gespalten, worauf das Prunasin durch das Prunase genannte Enzym weiter in CHN, Benzaldehyd und Glucose zerfällt.

Unsere Anschauungen über die spezifische Wirksamkeit der Enzyme fußen jedoch vor allem auf den durch E. Fischer(2) sichergestellten Tatsachen hinsichtlich der strengen Spezialisation der Wirkungen bei Zuckerenzymen. Hier war es relativ leicht, Klarheit zu gewinnen, indem solche spezifische Enzyme bei Gärungspilzen oft ganz isoliert vorkommen und für manche Hefearten charakteristisch sein können. Nachdem in solchen Fällen die spaltbaren Zucker wie Saccharose, Maltose, Lactose nur stereochemische Verschiedenheiten aufweisen, liegt es nahe, angesichts der ausgeprägten Spezifikation der spaltenden Enzyme Invertin, Maltase, Lactase an Differenzen in der sterischen Konfiguration der Katalysatoren zu denken. Diesen Schluß hat E. Fischer durch das bekannt gewordene Bild illustriert, daß das Enzym ebenso zur spaltbaren Substanz passen müsse, wie ein Schlüssel zu einem Schlosse. Auf diesem Gebiete haben sodann Armstrong(3) und seine Mitarbeiter weitere Erfolge erzielt, indem sie nachwiesen, daß Fermente verschiedener Provenienz, die auf eine bestimmte Zuckerart gleich wirken, wie Mandellactase und Kefirlactase durchaus nicht identisch sein müssen. Da man die Wirkung der ersteren durch einen Zusatz von Glucose, die Wirkung der Kefirlactase aber nur durch Galactosezusatz verzögern kann, sind hier offenbar gleichfalls sterische Differenzen im Spiele, und man hat außer Lactasen vom Emulsintypus oder „Gluco-Lactasen“ noch Lactasen vom Kefirtypus oder „Galacto-Lactasen“ zu unterscheiden. Andererseits hat es sich herausgestellt, daß das Hefeinvertin und die Hefemaltase von dem in den Mandeln enthaltenen Enzym, welches das Amygdalin in Glucose und Amygdonitrilglucosid spaltet, verschieden ist. Auch dieses Mandelenzym (Amygdalase) muß daher sterische Eigentümlichkeiten zeigen.

Wenn auch solche Feststellungen sehr dazu verleiten, jede Zuckerspaltung einem besonderen Enzym zuzuteilen, wie es tatsächlich derzeit meist geschieht, so halten manche Forscher wie Marino und Sericano(4)

---

1) H. E. Armstrong, E. F. Armstrong u. Horton, Proceed. Roy. Soc. B., *85*, 359, 363, 370 (1912). — 2) E. Fischer, Ztsch. physiol. Chem., *26*, 60 (1898); Ber. Chem. Ges., *27*, 2985 (1894); *28*, 1429 (1895). — 3) H. E. Armstrong u. E. F. Armstrong, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *79*, 360 (1907). H. E. Armstrong u. W. H. Glover, Ebenda, B., *80*, 312 (1908). Armstrong u. E. Horton, Ebenda, p. 321. E. F. Armstrong, Transact. Chem. Soc., *88*, 1305 (1903); Proceed. Roy. Soc., *73*, 516 (1904). R. J. Caldwell u. S. L. Courtauld, Ebenda, B., *79*, 350 (1907). H. E. Armstrong u. Horton, Ebenda, *82*, 349 (1910). — 4) L. Marino u. G. Sericano, Gaz. chim. ital., *37* I, 45 (1907).

noch immer die Möglichkeit offen, daß es Enzyme von weiterem Wirkungskreis gibt. In der Tat begegnen wir auf dem Gebiete der proteolytischen Enzyme, wo, wie E. FISCHERS und ABDERHALDENS Untersuchungen gezeigt haben, die Komplexe der spaltbaren Polypeptide eine reiche Fülle von optisch aktiven stereoisomeren Komponenten enthalten, eigentlich nur Fermente von sehr weitem Wirkungsgebiete. Über die auf diesem Gebiete sehr wichtige polarimetrische Methodik wären Arbeiten von ABDERHALDEN (1) und E. FISCHER (2) zu vergleichen. BOURQUELOT (3) hat in zielbewußter Weise die spezifische Wirksamkeit bestimmter Enzyme zum Auffinden spaltbarer Stoffe in Pflanzen benützt.

Weitergehende Spekulationen über die chemische Struktur der Enzymmolekel sind an der Hand der Erfahrungen über spezifische Wirksamkeit mehrfach angeknüpft worden, besonders seit die im nächsten Paragraph zu erwähnende EHRLICHsche „Seitenkettentheorie“ der Immunkörper und Toxine ein Muster für solche Betrachtungen abgab. So hat z. B. WALKER (4) die komplexe Natur der Enzyme erörtert, und im Enzymmolekül einen spezifischen „Amboceptor“ und ein nicht spezifisches „Komplement“ angenommen. Da wir aber spezifischer Wirkungsweise auch bei inorganischen Katalysatoren verschiedenfach begegnen und die Anpassung an ein bestimmtes Substrat eigentlich nichts ist, was die Enzyme besonders auszeichnet, so müssen wir immerhin von vornherein die Wahrscheinlichkeit festhalten, daß die Spezialisierung auf sehr verschiedenen Momenten beruhen kann, und nicht durch eine einzige Theorie erklärt werden muß.

ACHALME und BRESSON (5) haben eine Methode angegeben, welche bei der Feststellung, ob einige gleichzeitig vorkommende Enzymreaktionen in einem Substrate von einem oder von mehreren Enzymen bewirkt werden, gute Dienste leisten kann. Man bringt eine nicht zu geringe Menge des enzymhaltigen Materials einmal mit jeder der spaltbaren Substanzen zusammen, sodann aber mit einem Gemenge dieser Substanz bei gleicher Temperatur, Acidität und Konzentration. Ist die Wirkung im zweiten Falle ungefähr die Summe der in dem ersten Versuch beobachtenden Einzelwirkungen, so darf man mehrere koexistierende Fermente annehmen.

Zur vorläufigen Orientierung über die Systematik der bisher bekannten Enzymwirkungen sei eine kurze Übersicht über dieselben hier angeschlossen, ohne eine vollständige Benennung aller bisher bekannten Enzyme anzustreben. Hinsichtlich der Nomenklatur ist es wohl das rationellste mit DUCLAUX zur Benennung eines Enzyms den Wortstamm der katalysierten Substanz mit der Endung „-ase“ zu bilden. Jedoch ist es wohl kaum unbedingt geboten, altüberlieferte Namen, wie Invertin oder Pepsin, durch die Endung „-ase“ auszuzeichnen. LIPPMANN (6) schlug vor, Doppelworte zu bilden aus dem katalysierten Stoff und dem Spaltungsprodukt, mit der Endung -ase darnach würde die Maltase z. B. eigentlich als „Malto-Glucase“ zu bezeichnen sein usf. Für die wohl noch fraglichen synthetisch wirkenden Enzyme hat EULER (7) die Endung „-ese“ vorgeschlagen, so daß sie sich durch den Namen von den spaltenden „-asen“ leicht unterscheiden.

---

1) E. ABDERHALDEN u. L. PINCUSSOHN, Ztsch. physiol. Chem., *64*, 100 (1910). — 2) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *44*, 129 (1911). — 3) E. BOURQUELOT, Journ. Pharm. Chim., *15*, I, 16; II, 378 (1907). — 4) E. W. WALKER, Journ. of Physiol., *33*, No. 6 (1906). — 5) P. ACHALME u. BRESSON, Compt. rend., *151*, 1369 (1910). — 6) LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *36*, 331 (1903). — 7) H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 13 (1911).

Eine besondere Gruppe müssen jedenfalls alle jene Enzyme bilden, deren Wirkung nur in einer Hydrolyse unter Wasseraufnahme besteht. OPPENHEIMER hat für sie alle die Bezeichnung Hydrolasen geprägt. Man unterscheidet hier einfach Untergruppen nach dem Spaltungsmaterial. So gibt es zahlreiche Enzyme, welche auf Kohlenhydrate einwirken (Carbohydrasen). Hierher zählen: Invertin oder Saccharase (Rohrzucker), Maltase (Maltose), Trehalase (Trehalose), Lactase (Milchzucker), Melibiase (Melibiose), Raffinase? (Raffinose), Melizitase (Melizitose). Ferner die Inulase (Inulin), Glykogenase (Glykogen), Amylase oder Diastase (Stärke zu Dextrin abbauend), Dextrinase (Dextrin in Maltose spaltend), Cytase oder Seminase (Reservecellulosen), Cellase (Cellulose), Pectase, Pectinase und Pectosinase (Pectinstoffe). Vielleicht gibt es Enzyme, welche bei Kohlenhydraten das Gegenteil der Hydrolyse, eine Anhydrierung, bewirken, und in Lösungen Koagula von höheren Anhydriden erzeugen. Dies wäre Amylokoagulase, die auf lösliche Stärke wirkt, und die noch fragliche Cytokoagulase, das Gegenstück der Cytase. Eventuell wären solche Koagulasen als eigene Gruppe den Hydrolasen gegenüber zu stellen. — Zu den hydrolysierenden Enzymen gehören sodann jene, welche auf verschiedene Glucoside einwirken, wie Emulsin (Amygdalin), Prunase (Prunasin), Amygdalase (Amygdalin), Salicase (Salicin), Myrosin (Myronsäure), Rhamnase (Xanthorrhamnin), Erythrozym (Rubierythrinsäure), Gaultherase (Gaultheriaglucosid), Tannase (Gerbstoffglucoside), Indoxylase oder Isatase (Indoxylglucosid), Hadromase (Ester in verholzten Zellmembranen). — Die Chlorophyllase spaltet Alkylester des Chlorophyllids (WILLSTÄTTER). Eine weitere besondere biologische Gruppe bilden die Enzyme, welche Neutralfette und Phosphatide (Lecithin) spalten (Lipasen). Phytase spaltet Inosit-Phosphorsäureester oder Phytin. — Die letzte Gruppe endlich wird durch die Amidasen oder Desamidasen dargestellt, welche auf amid- oder imidartige Körper unter Wasseraufnahme, eventuell Ammoniakabspaltung einwirken. Hierher rechnen wir vor allem die eiweißspaltenden Enzyme oder Proteasen, welche die Eigenschaft haben, die imidartige Verkettung der Aminosäurereste in Polypeptiden, Peptonen, Proteosen und Eiweißkörpern unter Wasseraufnahme unter Bildung freier komplexer oder einfacher Aminosäuren zu lösen; z. B. bei dem aus zwei Glykokollresten bestehenden Glycylglycin:

$$CH_2NH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot COOH + H_2O = 2\,(CH_2NH_2 \cdot COOH)$$

Die pepsinartigen Eiweißfermente spalten Proteide rasch bis zu Peptonen und liefern höchstens geringe Mengen freier Aminosäuren; die Erepsinartigen Fermente oder Peptasen wirken nur auf Proteosen (Albumosen) und Polypeptide ein; die Trypsine spalten sehr verschiedene Proteide rasch unter reichlicher Bildung einfacher Aminosäuren auf; Chymosin oder Lab wirkt schwach hydrolytisch auf Milchcasein unter Bildung von Koagula einer unlöslichen Kalkproteinverbindung; die Nucleasen spalten Nucleine und Nucleinsäuren. Weitere Amidasen wirken auf Säureamide ein und spalten freies Ammoniak ab. Hierher gehört auch die auf Harnstoff wirkende Urease, und die Arginin spaltende Arginase.

Eine zweite Hauptgruppe von Enzymen formieren wir aus allen jenen, welche Kohlensäure ohne Oxydationsvorgänge aus verschiedenen Säuren, Zuckern, Phenolen abspalten. Carboxylasen wirken auf die Carboxylgruppe von Säuren, z. B. auf Brenztraubensäure und Oxymaleinsäure ein [NEUBERG (1)]. Hierher gehören vielleicht auch die „Carbonasen" von PALLA-

1) C. NEUBERG u. L. KARCZAG, Biochem. Ztsch., *36*, 68, 76 (1911).

DIN (1). Lactacidase spaltet Milchsäure in Äthylalkohol (oder Acetaldehyd?) und CO_2. — Auch die Zymase der Alkoholgärung läßt sich wohl in diese Gruppe einreihen, ferner das von HAHN in Arumkolben entdeckte CO_2 abspaltende Enzym; endlich wohl auch die auf Tyrosin einwirkenden Tyrosinasen, welche überdies Ammoniak abzuspalten scheinen.

Eine noch wenig geklärte Enzymgruppe formiert aus Zucker verschiedene Säuren ohne CO_2-Abspaltung. Hierher rechne ich die Lactolase oder das Enzym der Milchsäuregärung, das von KOBERT (2) angegebene Formizym, welches aus Zucker Ameisensäure abspaltet, die Glucacetase, welche Zucker unter Bildung von Essigsäure zerlegt.

Sodann vereinigen wir die Oxydationsenzyme oder Oxydasen zu einer Gruppe. Sie umfassen außerordentlich mannigfaltige Erscheinungen. Alkoholasen oxydieren Alkohole zu Aldehyden oder zu Säuren, wie das Enzym der Essigbakterien; Aldehydasen bilden Säuren aus Aldehyden; die Purinoxydasen oxydieren Purinbasen wie Adenin, Guanin, Xanthin, Hypoxanthin und Harnsäure; Phenolasen wirken auf mehrwertige Phenole. Auch die Oxydation inorganischer Verbindungen, wie Wasserstoff, Ammoniak, Nitrite, Schwefel, Ferrosalze wird in den Zellen von Pflanzen katalysiert. Schließlich ist die Gruppe der Peroxydasen hier zu erwähnen. Die Umlagerung von Aldehyden nach CANNIZZARO wird von Mutase katalysiert.

Endlich werden wir reduzierende Enzyme oder Hydrogenasen zu unterscheiden haben, deren Wirkung wesentlich in Anlagerung von Wasserstoff besteht. Das noch fragliche „Philothion" bildet aus Schwefel Schwefelwasserstoff. — Anschließend kann man die auf Peroxyde wirksamen Enzyme behandeln, wozu die weitverbreitete Katalase gehört, welche die Reaktion $H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2}(O_2)$ katalysiert.

Temperatureinflüsse. Wie so viele andere Kolloide, so sind auch die Enzyme gegen längere Zeit hindurch einwirkende höhere Temperaturen in wässeriger Lösung sehr empfindlich. Die Hefezymase geht sogar bei Zimmertemperatur ziemlich rasch, noch schneller bei Brutofentemperatur zugrunde. Oberhalb 60° C verlieren die meisten Enzyme mehr oder weniger rasch an Wirksamkeit. Temperaturen nahe an 100° vernichten die Enzyme gewöhnlich sehr sehnell; konzentrierte Lösungen sind viel beständiger. In exsiccator-trockenem Zustande vertragen Enzyme, wie HÜFNER und HUEPPE (3) fanden, viel höhere Temperaturen als 100°, doch zeigen sie eine deutliche Schwächung ihrer Wirksamkeit, wenn man sie nachher in Lösung bringt (Hysteresis).

Es ist wohl nicht nötig, besondere Eigentümlichkeiten des chemischen Aufbaues, labile Strukturen usw. anzunehmen, wie es manche Forscher (O. LOEW, EULER) zur Erklärung der thermolabilen Eigenschaften der Enzyme tun. Die kolloiden Eigenschaften machen die beobachteten Tatsachen bisher völlig verständlich. Sehr deutlich tritt der Einfluß von Schutz-

---

1) PALLADIN, Ber. Botan. Ges. (1905), p. 240; (1906), p. 97; Ztsch. physiol. Chem., *47*, 407 (1906). — 2) R. KOBERT, Pflüg. Arch., *99*, 116 (1903). — 3) HÜFNER, Journ. prakt. Chem., *17*; Pflüg. Arch., *40*. F. HUEPPE, Chem. Zentr. (1881), p. 745; auch E. SALKOWSKI, Virch. Arch., *70*, *71*, *81*, p. 552; Ber. Chem. Ges., *14*, 114 (1881). Über Schwächung von Enzymwirkungen durch höhere Temperaturen ist noch zu vergleichen E. BOURQUELOT, Ann. Inst. Pasteur, *1*, 337 (1887) (Diastase). CL. FERMI u. L. PERNOSSI, Zentr. f. Bakt., *15*, 229 (1894). M. BEIJERINCK, Ztsch. physik. Chem., *36*, 508 (1901), f. Indigoferment.

kolloiden beim Erhitzen von Enzymlösungen hervor. So wird Diastase erheblich abgeschwächt, wenn sie in reinem Wasser gelöst, auf 63° C erwärmt wird, nicht aber bei Gegenwart von Stärkekleister (1). Dasselbe gilt für Invertin, welches sich nach O'SULLIVAN und THOMPSON (2) verschieden resistent zeigt, wenn man es mit Zucker oder ohne Zucker höheren Temperaturen aussetzt. Setzt man die Enzymwirkung bei 15° gleich 100, so erhält man (nach DUCLAUX Umrechnung) die Werte:

ohne Zucker	100	91,7	76,5	30,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
mit Zucker	100	100	100	100	100	100	100	88	34	0,0
Temperatur	15°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°

Je reiner die Enzympräparate sind, desto stärker äußert sich ihre Thermolabilität. Daß absichtlicher Zusatz von Kolloiden die Temperaturschädigung vermindert, erfuhr auch E. W. SCHMIDT (3) am Trypsin. Merkwürdig ist es, daß man das Trypsin in konzentriertem Glycerin gelöst bis auf 292° C erhitzen kann, ohne daß es zerstört wird. JODLBAUER (4) stellte durch besondere Versuche fest, daß Sauerstoffwirkungen bei der Thermolabilität von Enzymen nicht als ursächliches Moment in Betracht kommen. Von Interesse ist die Beobachtung von W. CRAMER und BEARN (5), daß das bei 50—60° C inaktivierte Pepsin die Fähigkeit hat, eine wirksame nicht erhitzt gewesene Pepsinlösung stark zu hemmen. Pepsin, welches auf 100° C erhitzt war, besaß die gleiche Wirkung nicht. Aufzuklären bleibt die Angabe von GRAMENITZKI (6), wonach Takadiastase bei Temperaturen unter 100° C vernichtet wird, hingegen bei 100° C ihre Fermenteigenschaften regeneriert und so resistent wird.

Den Einfluß der Vorwärmung auf die Wirkung der Urease illustriert MIQUEL (7) durch folgende Zahlen; die Vorwärmung auf x° dauerte je 2½ Stunden, worauf bei 49° die binnen 2 Stunden auf 4 % Harnstofflösung entfaltete Wirkung festgestellt wurde.

Temperatur der Vorwärmung	14°	40°	46,5°	51,5°
Umgesetzter Harnstoff in g.	13,9	13,3	12,7	6,4

Bei 10 Minuten Vorwärmung auf	64°	66°	70°	75°
wurde umgesetzt an Harnstoff in g	13,6	6,1	3,6	0,0

SELMI (8) hat gezeigt, daß schon unter dem Eispunkt eine Wirkung von Emulsin auf Amygdalin nach 1—2 Stunden nachgewiesen werden kann. Auch MÜLLER-THURGAU (9) fand noch bei 0° deutliche Diastasewirkung. Bis 20° stieg die Wirkung auf das 5fache, von da bis 40° aber auf das 20fache. Hefeinvertin bildete in 1 Stunde in 20 %iger Rohrzuckerlösung folgende Mengen Invertzucker bei steigender Temperatur (10):

---

1) Hierzu E. R. MORRIS u. T. A. GLENDINNING, Journ. Chem. Soc. (1892), *1*, 689. Die Angabe, daß die Wirksamkeit von Invertin auf Rohrzuckerlösung durch Vorwärmen auf 40—43° gesteigert wird (HENRI u. POZERSKI), hat S. P. BEEBE, Amer. Journ. Physiol., *7*, 295 (1902) nicht bestätigen können. — 2) O'SULLIVAN u. THOMPSON (vgl. DUCLAUX, l. c. p. 186), Journ. Chem. Soc. (1890), p. 834. — 3) E. W. SCHMIDT, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 314 (1910). — 4) A. JODLBAUER, Biochem. Ztsch., *3*, 483 (1907). — 5) W. CRAMER u. A. R. BEARN, Proceed. Physiol. Soc. (1906), p. 36; Journ. of Physiol., *34* (1906); Biochem. Journ., *2*, 174 (1907). — 6) M. J. GRAMENITZKI, Ztsch. physiol. Chem., *69*, 286 (1910). — 7) MIQUEL, Ann. Micrograph., *7*, 895. — 8) F. SELMI, Monit. scientif. (3), *11*, 54 (1881). Nach D'ARSONVAL, C. r. Soc. Biol., *44*, 808 (1892) wird Invertin erst bei —100° C unwirksam; —50° C schädigen noch nicht. — 9) H. MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrb., *14*, 795 (1885). — 10) EFFRONT, Diastasen, p. 62.

	0°	5°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°
Invertzucker in g . .	—	0,05	0,11	0,18	0,35	0,40	1,65	2,20	2,21

KJELDAHL (1) fand bei 15 Minuten langer Einwirkung von Malzdiastase auf Stärkekleister folgende Werte für die Reduktionskraft:

Temperatur	18,5°	35°	54°	63°	66,5°	68°	70°
Reduktionskraft	17,5	40,5	41,5	42	34	29	18

Als Einfluß der Vorwärmung fanden KJELDAHL und BOURQUELOT bei Diastase, daß die Dextrinbildung gesteigert, aber die Maltosebildung herabgesetzt wird. Erhitzte man Malzaufguß 10 Minuten lang auf

63°	so erhielt man	Maltose 63 %	Dextrin 37 %
68°		„ 65 %	„ 65 %
70°		„ 17,4 %	„ 82,6 %

Diese Erfahrung spricht zu gunsten der Ansicht, daß die Diastase kein einheitliches Enzym ist.

Die Enzymwirkungen zeigen ein ausgesprochenes „Temperaturoptimum“, welches zwischen 40—60° C zu liegen pflegt. Eine Zusammenstellung einer Reihe diesbezüglicher Resultate ist bei DUCLAUX (2) zu finden. Das Optimum schwankt übrigens selbst bei Enzymen derselben Species (Invertin aus Ober- und Unterhefe; Pepsin von Warm- und Kaltblütern) bezüglich der Höhenlage. Das Vorhandensein eines Temperaturoptimums ist nichts Charakteristisches für die Enzymwirkungen; ERNST (3) hat auch für die Knallgaskatalyse des Platinsol ein Temperaturoptimum konstatieren können. Das Temperaturoptimum der Enzymwirkungen bildet sich offenbar durch Superposition zweier Vorgänge, der Steigerung des Enzymzerfalls (Enzymverminderung) und der Geschwindigkeitszunahme der Enzymreaktion mit zunehmender Temperatur heraus. Sobald der Effekt der Enzymzerstörung so bedeutend ist, daß er durch den Effekt der Reaktionsgeschwindigkeitszunahme nicht mehr gedeckt werden kann, tritt der Wendepunkt der Kurve ein und das Optimum der Enzymwirkung ist überschritten (4). Eine experimentelle Stütze finden wir hierbei auch in den Feststellungen TAMMANNS (5) über die Abhängigkeit des Endpunktes der Emulsin-Amygdalinkatalyse von der Temperatur. Die Reaktion ist bei keiner Temperatur vollständig. Bei niederen Temperaturen dauert es länger, ehe der Endzustand erreicht ist, es wird bei kleiner Anfangsgeschwindigkeit begonnen und die Wirkung längere Zeit fortgesetzt. Bei höheren Temperaturen ist die Anfangsgeschwindigkeit größer, das Geschwindigkeitsmaximum wird bald erreicht und es erfolgt rasch ein Abfall. Man kommt praktisch mit der Enzymwirkung am weitesten, wenn man bei niederer Temperatur und mit größeren Enzymmengen arbeitet. Will man in kurzer Zeit möglichst hohen Umsatz erzielen, so ist die Anwendung höherer Temperatur zu empfehlen.

Durch den Einfluß der Vorwärmung ist es übrigens leicht verständlich, daß bei Angaben über die Lage des Temperaturoptimums die Zeitdauer des Versuches beigefügt werden muß, da für kürzere Zeiten ein höheres Optimum herauskommen muß. In der Tat fanden BERTRAND

---

1) Zit. nach EFFRONT, l. c. p. 118. — 2) DUCLAUX, l. c. p. 180. — 3) ERNST, Ztsch. physik. Chem., *37*, 476 (1901). — 4) Vgl. die graphische Darstellung bei DUCLAUX, l. c. p. 194. — 5) TAMMANN, Ztsch. physik. Chem., *18*, 426 (1895).

und COMPTON (1), daß die Optima für Emulsin und Cellase für 15 Stunden bei 40° resp. 46° liegen, während für eine Versuchsdauer von 2 Stunden 58° und 56° als Optima bestimmt wurden. Bei 100° spaltet Trypsin momentan Gelatine (SCHMIDT l. c.).

Daß sich gewisse Unterschiede hinsichtlich der Temperaturwirkung zwischen inorganischen Katalysen und Enzymreaktionen finden können, wie sie HENRI (2) hinsichtlich der Rohrzucker-Säurespaltung und der Invertinwirkung beobachtet hat, kann kaum überraschen.

Lichtwirkungen auf Enzyme. Während zerstreutes Tageslicht Enzymlösungen meist nur unbedeutend in ihrer Wirksamkeit herabsetzt, kann man durch intensive Sonnenstrahlen oder durch konzentriertes elektrisches Licht stets schon in kurzer Zeit die Enzyme stark inaktivieren. Lab verliert von konzentriertem elektrischen Licht bestrahlt binnen 15 Minuten 95 % seiner Wirksamkeit [SCHMIDT-NIELSEN (3)], nach DUCLAUX soll Invertin sogar noch im Dunkeln geschädigt werden, wenn man das Ferment in einer vorher belichteten Flüssigkeit auflöst. Übereinstimmend haben zahlreiche Untersuchungen (4) ergeben, daß der Hauptanteil dieser Inaktivierung auf Rechnung der ultravioletten Strahlen zu setzen ist. Nach SCHMIDT-NIELSEN (5) bringen die sichtbaren Strahlen nur 0,3 % des Inaktivierungseffektes bei Lab hervor, und 96 % der Wirkung werden durch Strahlen von 220—250 $\mu\mu$ Wellenlänge ausgeübt. Übrigens werden die einzelnen Enzyme vielleicht in ungleichem Maße inaktiviert, da CHAUCHARD und MAZOUÉ (6) fanden, daß ultraviolettes Licht auf Diastase stärker wirkt als auf Invertin. Die schönen Untersuchungen von JODLBAUER und H. v. TAPPEINER (7) haben mit Bestimmtheit eine Differenz in der Wirkung des ultraviolettfreien Lichtes und der ultravioletten Strahlen herausgefunden. Ultraviolettfreies Licht ist nämlich nicht imstande ohne Sauerstoffzutritt zu inaktivieren, so daß hier gewiß Oxydationsprozesse anzunehmen sind. Fluorescierende Farbstoffe wie Methylenblau oder Eosin verstärken die Wirkung ultraviolettfreien Lichtes außerordentlich, aber nur bei Gegenwart von Sauerstoff. Invertin in $^1/_{2000}$ Mol Eosin gelöst verliert in Sonnenlicht binnen 10 Minuten 80 % seiner Wirkung, nach 40 Minuten sind 97 % inaktiviert. Im Ultraviolett fehlen beide Eigentümlichkeiten der Wirkung: sowohl die Mitwirkung des Sauerstoffes bei der Inaktivierung als auch die photodynamische Wirkung fluorescierender Farbstoffe. Interessant ist es, daß bei Peroxydase und Katalase, welche schon durch zerstreutes Tageslicht relativ energisch inaktiviert werden, die Wirkung fluorescierender Stoffe nicht sehr ausgesprochen auftritt.

Nach SCHMIDT-NIELSEN folgt die Inaktivierung von Lab durch Licht dem Gesetze der unimolekularen Reaktionen.

---

1) G. BERTRAND u. A. COMPTON, Compt. rend., *152*, 1518 (1911). — 2) V. HENRI, C. r. Soc. Biol., *70*, 926 (1911). — 3) S. SCHMIDT-NIELSEN, Hofmeisters Beitr., *8*, 481 (1906). — 4) DUCLAUX, Traité, *2*, 221 (1899). J. R. GREEN, Phil. Trans., *188*, 167 (1897). E. HERTEL, Ztsch. allgem. Physiol., *4*, 28 (1904). F. A. WENT, Rec. trav. bot. Néerland, *1*, 106 (1904). H. AGULHON, Compt. rend., *152*, 398 (1911). L. MARINO u. G. SERICANO, Gaz. chim. ital., *35*, II, 407 (1906). — 5) S. SCHMIDT-NIELSEN, Ztsch. physiol. Chem., *58*, 233 (1908). — 6) A. CHAUCHARD u. MAZOUÉ, Compt. rend., *152*, 1709 (1911). C. DELEZENNE u. M. LISBONNÉ, Ebenda, *155*, 788 (1912). — 7) H. v. TAPPEINER, Ber. Chem. Ges., *36*, 3035 (1903). A. JODLBAUER u. H. v. TAPPEINER, Arch. klin. Med., *85*, 386 (1905); *87*, 373 (1906). TAPPEINER, Naturforsch. Ges. (1906), *2*, 2, 412. Ergebn. d. Physiol., *8*, 698 (1909). E. W. SCHMIDT, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 321 (1910). H. AGULHON, Compt. rend., *153*, 979 (1911).

Der Einfluß von Radium-Emanation auf Enzymwirkungen ist in einer Reihe von Arbeiten (1) studiert worden, ohne daß sich prägnante Resultate ergeben hätten. Schwache Hemmung der Fermentreaktionen wird von den meisten Autoren angegeben, doch soll nach LOEWENTHAL und WOHLGEMUTH (2) diese Hemmung nur vorübergehend sein und sich innerhalb 24 Stunden allmählich ausgleichen. Röntgenstrahlen scheinen ohne jeden Einfluß auf Enzyme zu sein (3).

Hinsichtlich des Einflusses von Elektrizität auf Enzyme berichtet ISCOVESCO (4), daß ein konstanter Strom von 0,3—0,9 Volt und 1—14 Milli-Ampère Katalase bereits zerstört. Nach KUDO (5) liegt die Grenze bei 4 Milli-Ampère. Wechselstrom und Teslastrom waren ohne Effekt.

Chemische Hemmungen der Enzymwirkungen: Paralysatoren, Enzymgifte, Antikatalysatoren. Man hat hier zweierlei Wirkungen zu unterscheiden. Einmal kann eine Substanz ihre hindernde Wirkung dadurch entfalten, daß sie die Löslichkeit des Enzyms beeinflußt und außerdem das Enzym langsam in seinem kolloiden Zustand ändert (denaturiert). Da Enzymlösungen sich wie lyophile Kolloide verhalten, werden solche Wirkungen erst durch größere Mengen der betreffenden Stoffe (Neutralsalze, Alkohol) zu erzielen sein. Andere Substanzen hingegen hemmen aber schon in ganz minimalen Konzentrationen sehr stark oder heben die Enzymwirkung selbst ganz auf. In bezug auf Alkoholzusatz verhalten sich Enzymlösungen recht verschieden. Diastase soll noch in 20 %igem Alkohol wirken. Nach DASTRE (6) ist eine Reihe von Enzymen noch in 50—60 %igem Alkohol löslich, jedoch dürfte hier die Wirkung stets stark herabgesetzt sein. Auffallend resistent gegen Alkohol ist die Chlorophyllase, welche nach den Angaben WILLSTÄTTERS (7) noch in 80 %igem Alkohol stark auf das natürliche Chlorophyll einwirkt, bei 92 % jedoch schon intensiv gehemmt wird.

Unter den als „Enzymgiften“ bekannten Substanzen, wie Quecksilberchlorid, SH_2, Blausäure, Hydroxylamin, Formaldehyd, Phenol sind interessanter Weise nicht wenige, welche auch auf inorganische Katalysatoren, besonders auf das BREDIGsche Platinsol, intensiv einwirken. Man kann daher z. B. die Abschwächung der Enzymwirkungen durch Blausäure heute nicht mehr als charakteristisches Merkmal der Fermente auffassen, wie es SCHAER (8) einst getan hatte. Die Wasserstoffsuperoxydkatalyse ist gegen Blausäure besonders empfindlich.

Daß die Eiweiß fällenden Stoffe wie Schwermetallsalze, stärkere Säuren und Basen leicht zu Störungen der Enzymwirkungen führen, ist

---

1) V. HENRI u. A. MAYER, C. r. Soc. Biol., *56*, 230 (1904). S. SCHMIDT-NIELSEN, Hofmeisters Beitr., *6*, 175 (1904). E. G. WILLCOCK, Journ. of Physiol., *34*, 207 (1906). K. v. KÖRÖSY, Pflüg. Arch., *137*, 123 (1910). — 2) S. LOEWENTHAL u. J. WOHLGEMUTH, Biochem. Ztsch., *21*, 476 (1909). — 3) P. F. RICHTER u. H. GERHARTZ, Berlin. klin. Woch.schr. (1908), p. 13. H. GÜNTHER, Sitz.ber. naturhist. Ver. Rheinlande 1910, *I*, 11 (1911). H. MEYER u. FR. BERING, Fortschr. Röntg.-Strahl., *17*, 33 (1911). — 4) ISCOVESCO, C. r. Soc. Biol., *67*, 197, 292 (1909). Ältere Literatur bei DUCLAUX, l. c. p. 216. — 5) T. KUDO, Biochem. Ztsch., *16*, 233 (1909). — 6) A. DASTRE, Compt. rend., *121*, 899 (1895). Th. BOKORNY, Zentr. Bakt. II (1901), p. 851. W. SCHNEIDEWIND, MEYER u. MÜNTER, Landw. Jahrb., *35*, 911 (1907). B. SCHÖNDORFF u. C. VICTOROW, Pflüg. Arch., *116*, 495 (1907). — 7) R. WILLSTÄTTER, Liebigs Ann., *378*, 18 (1910). — 8) E. SCHAER, Chem. Zentr. (1891), *I*, 671. Vgl. auch FIECHTER, Diss. (Basel 1875). JACOBSON, Ztsch. physiol. Chem., *16*, 367 (1892). R. RAUDNITZ, Ztsch. f. Biol., *42*, 100 (1901).

verständlich. Wie HATA (1) gezeigt hat, braucht aber die Fällung durch Schwermetallsalze nicht das Enzym direkt zu betreffen, sondern es kann unverändertes Enzym durch Sublimatniederschläge in dem eiweißhaltigen Milieu mit niedergerissen werden, ohne selbst verändert zu werden. Dadurch erklärt es sich, daß zur Inaktivierung von Pepsin, Trypsin und Lab viel mehr Sublimat nötig ist als bei Diastase oder Katalase, welche bereits durch sehr kleine $HgCl_2$-Konzentrationen geschädigt werden. Auch kann man durch Zusatz von Kaliumcyanid die Fermente nach der Sublimatfällung innerhalb gewisser Grenzen reaktivieren, bei eiweißarmen Medien auch durch Kaliumsulfid. Metallkolloide, die Eiweiß als Schutzmittel enthalten, wirken nach PINCUSSOHN (2) auf Trypsin und Pepsin hemmend, während man durch Sole, die durch elektrische Zerstäubung hergestellt wurden, immer nur stimulierenden Einfluß beobachtet. Die Säurekonzentration, welche die Enzymtätigkeit bei Hefe hindert, liegt nach DRABBLE und SCOTT (3) bei etwa $^1/_{10}$ Mol pro Liter für die starken Mineralsäuren. Borsäure wird übereinstimmend als wirkungslos bezeichnet (4). Daten über Hemmung durch Alkalien bei Diastase lieferte QUINAN (5). Jod wirkt ausgesprochen hemmend. Während Hydroperoxyd nicht allgemein als Enzymparalysator gelten kann (6), wirkt Ozon auf verschiedene Enzyme kräftig hemmend ein (7). Arsenite haben nach BUCHNER (8) eine inkonstante Hemmungswirkung auf Zymase. Angaben über die hemmende Wirkung von Neutralsalzen auf Enzyme finden sich bei COLE (9) und bezüglich Katalase bei SANTESSON (10); die Grenze liegt bei Katalase bei $^n/_{10}$ Salzlösung. Kalksalze hemmen öfters ausgesprochen (11). Größere Mengen von Chloroform haben entschieden hemmenden Einfluß auf Enzyme (12), und VANDEVELDE (13) empfiehlt deswegen als ein Mittel, welches wohl die Flüssigkeit steril hält, jedoch die Enzyme nicht schädigt, eine Lösung von Jodoform in Aceton als Zusatz. Formaldehyd hemmt Enzyme schon in Spuren; von Acetaldehyd muß man nach BOURQUELOT und DANJOU (14) aber bereits 10 % zusetzen, um Emulsinwirkung zu hemmen, während 10 % Chloralhydrat noch so gut wie gar nicht wirkt. Auch andere Hypnotica (Hedonal, Veronal), sowie Antipyrin und Pyramidon scheinen Enzymreaktionen sehr wenig zu beeinflussen (15). Hemmung durch Alkaloide [Nicotin (16), Chinin (17)] ist mehrfach bekannt geworden, ebenso hemmen auch manche Anilinfarbstoffe (18). Doch bedarf dieses ganze empirische Material dringend einer umfassenden Neubearbeitung vom Standpunkte der modernen Kolloidchemie. Eine der besten Arbeiten, die bisher vorliegen, hat SENTER (19) über die Beeinflussung

---

1) S. HATA, Biochem. Ztsch., *17*, 156 (1909). — 2) L. PINCUSSOHN, Biochem. Ztsch., *40*, 307 (1912). — 3) E. DRABBLE u. D. G. SCOTT, Biochem. Journ., *2*, 340 (1907). — 4) Vgl. R. A. CRIPPS, Chem. Zentr. (1897), *II*, 500. H. AGULHON, Compt. rend., *148*, 1340 (1909); Ann. Inst. Pasteur, *24*, 495 (1909). — 5) C. QUINAN, Journ. Biol. Chem. *6*, 53 (1909). — 6) Vgl. A. J. VANDEVELDE, Hofmeisters Beitr., *5*, 558 (1904). L. E. WALBUM, Berlin. klin. Woch.schr. (1911), Nr. 43. — 7) W. SIGMUND, Zentr. f. Bakt. II, *14*, 400 (1905). — 8) E. BUCHNER u. R. RAPP, Ber. Chem. Ges., *31*, 209 (1898). — 9) S. W. COLE, Journ. of Physiol., *30*, 202; 281 (1903). — 10) C. G. SANTESSON, Skand. Arch. Physiol., *23*, 99 (1909). — 11) W. v. MORACZEWSKI, Pflüg. Arch., *69*, 32 (1897). BOURQUELOT u. HÉRISSEY, C. r. Soc. Biol., *55*, 176 (1903). — 12) FOKKER, Zentr. f. med. Wiss. (1891), p. 454 DUBS, Virch. Arch., *134*, 519 (1893). — 13) A. J. VANDEVELDE, Biochem. Ztsch., *3*, 315 (1907); *40*, 1 (1912). — 14) E. BOURQUELOT u. E. DANJOU, C. r. Soc. Biol., (23. Nov. 1906). — 15) J. TYSEBAERT, Ann. et Bull. Soc. Roy. Sci. méd. et natur. (Bruxelles 1911), p. 189. — 16) P. MORAT, C. r. Soc. Biol. (1893), p. 116, für Invertin und Emulsin. — 17) E. LAQUEUR, Arch. exp. Pathol., *55*, 240 (1906). M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., *103*, 225 (1904). BROWN u. NEILSON, Zentr. Physiol. (1905), p. 468. — 18) S. MERESHOWSKY, Zentr. Bakt. II, *11*, 33 (1903). — 19) G. SENTER, Proceed. Roy. Soc. Lond., *74*, 201 (1904).

der Katalasewirkung (Blutkatalase oder Hämase) geliefert. Wie eine etwa vorkommende Reaktivierung oder „Erholung" eines Enzyms nach der „Vergiftung" aufzufassen ist, lehren die erwähnten Feststellungen HATAS über Sublimatwirkung. Daß solche Reaktivierungen nach Applikation geringer Giftmengen besonders leicht durch Zerstörung des Paralysators geschehen können, braucht keine besondere Darlegung zu erfahren.

Alle erwähnten Enzymparalysatoren sind nicht spezifisch und nur selten gegen hohe Temperaturen empfindlich. Die biologischen Erfahrungen haben uns jedoch zahlreiche von der lebenden Zelle erzeugte Paralysatoren kennen gelehrt, welche streng spezifisch ein bestimmtes Enzym inaktivieren, ebenso wie die Enzyme selbst in minimalen Mengen wirksam sind, und ausgeprägt thermolabilen Charakter haben. HILDEBRANDT (1) hat zuerst beobachtet, daß nach intravenöser Injektion von Mandelemulsinlösung nach einiger Zeit das Blutserum des betreffenden Versuchstieres die Fähigkeit gewann, im Reagensglase die Emulsinwirkung energisch zu hemmen. MORGENROTH (2) stellte dasselbe Verhalten für das Serum nach Injektion von Labferment fest. Seit dieser Zeit haben außerordentlich zahlreiche Untersuchungen ergeben, daß fast alle tierischen und pflanzlichen Enzyme die Eigenschaft haben, die Bildung eines Anti-Enzyms, wie man diese Stoffe seither nennt, zu erregen. Nur für die Katalase ist es bisher nicht gelungen, die Antigen-Reaktionen im Tierkörper zu erhalten (3). Dasjenige was BATTELLI und STERN (4) als „Antikatalase" beschrieben haben, sollte nach diesen Autoren selbst nur einen in verschiedenen tierischen Geweben vorkommenden Hemmungskörper bezeichnen, nicht aber das Antiferment der Katalase. Doch wird es sich empfehlen den Namen von „Antienzymen" für die wirklichen Antistoffe von Fermenten zu reservieren, wie sie nach Einverleibung von Enzymen in die Blutbahn entstehen und alle anderen Hemmungsvorgänge davon zu trennen. So möchte ich weder die erwähnte „Antikatalase" als Antienzym gelten lassen, noch die von PORTER (5) entdeckten Hemmungskörper, welche in Gegenwart von Kollodiummembranen aus Enzymen entstehen und letztere inaktivieren, noch die beim Erhitzen von Pepsinlösungen entstehenden inaktivierenden Substanzen (6), noch endlich auch die von BUCHNER (7) studierte „Antiprotease" aus Hefepreßsaft, welche die Zymase gegen das gleichzeitig anwesende tryptische Enzym schützt. Alles dies sind keine typischen Antienzyme.

Hingegen kommen zweifellos typische Antikörper für Enzyme oder Antifermente auch im normalen Stoffwechsel von Tieren und Pflanzen vor, wo sie wichtige regulatorische Funktionen im Stoffwechsel zu erfüllen haben. Das zuerst aufgefundene Antiferment im normalen Stoffwechsel war das von mir (8) im Gewebssafte geotropisch gereizter Wurzelspitzen eruierte Antienzym, welches die fermentative Oxydation der aus dem Tyrosin

---

1) H. HILDEBRANDT, Virch. Arch., *131*, 5 (1893). — 2) J. MORGENROTH, Zentr. f. Bakt. I, *26*, 349 (1899); *27*, 721 (1900). Antilab: HEDIN, Ztsch. physiol. Chem., *77*, 229 (1912). — 3) H. DE WAELE u. VANDEVELDE, Biochem. Ztsch., *9*, 264 (1908). — 4) F. BATTELLI u. L. STERN, Ebenda, *10*, 275 (1908). — 5) A. E. PORTER, Quart. Journ. exp. Physiol., *3*, 375 (1910); Biochem Ztsch., *25*, 301 (1910). — 6) Vgl. O. MOHR, Woch.schr. f. Brauerei, *22*, 501 (1905). S. G. HEDIN, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 355 (1912), erhielt einen das arteigene Lab spezifisch hemmenden Stoff durch Behandlung des Magenschleimhautextraktes mit schwachem Ammoniak. — 7) E. BUCHNER u. H. HAHN, Biochem. Ztsch., *26*, 171 (1910). — 8) F. CZAPEK, Ber. Bot. Ges., *20*, 464 (1902); *21*, IV (1903).

hervorgehenden silberreduzierenden Substanzen hemmt. Diese Antioxydasen sind spezifisch wirksam und wirken nur bei systematisch nahestehenden Pflanzenarten wechselseitig auf die Oxydasen ein; Mais-Antioxydase wirkt jedoch z. B. auf Lupinus-Oxydase nicht ein. Bei 62° C wird wohl die Antioxydase unwirksam, jedoch nicht die Oxydase. Es läßt sich daher die Antienzymwirkung in Gemischen durch Erwärmen auf 62° aufheben. WEINLAND (1) hat hierauf ein Antitrypsin in den darmbewohnenden Spulwürmern aufgefunden, und im Blutserum kommt, wie man nun weiß, gleichfalls normal ein Antiferment des Trypsins vor.

Schon der Umstand, daß beim Erhitzen eines inaktiven Enzym-Antienzymgemisches die Enzymwirkung wieder regeneriert werden kann, beweist uns, daß die Enzyme in der Antifermentreaktion nicht zerstört werden. HEDIN (2) hat weiter die interessante Tatsache festgestellt, daß man wohl Antitrypsin durch eine hinreichende Menge von Trypsin vollständig absättigen kann, daß es jedoch unmöglich ist, Trypsin, selbst mit dem größten Überschuß von Antitrypsin vollkommen unwirksam zu machen. Eine Proportionalität der Quantität und der Wirkung des Antitrypsins besteht nicht; kleine Mengen des Antifermentes machen relativ mehr Trypsin inaktiv als große Mengen. Daß gewisse Analogien mit Adsorptionsprozessen bei den Antifermentreaktionen anzunehmen sind, läßt sich nicht leugnen. Ähnlich wie das Antienzym durch Erhitzen früher zerstört wird als das gebundene Enzym, wirken nach HEDIN und nach JACOBY (3) auch Säuren stärker auf das Antienzym ein, und man kann das Enzym auch auf diese Weise reaktivieren. Nach MINAMI (4) kann man sowohl durch Schütteln als durch Erwärmen Enzyme so verändern, daß die Enzymfunktion weniger leidet als das Bindungsvermögen für Serum.

Daß Antienzyme synthetische Wirkungen haben, wie BEITZKE und NEUBERG (5) vom Antiemulsin angaben, hat sich nicht bestätigt, und ist im Sinne unserer Auffassung der Antienzyme auch nicht anzunehmen.

Chemische Stoffe als Förderer von Enzymwirkungen: Zymoexcitatoren, Hilfstoffe. — Es ist eine alte Erfahrung der Enzymologie, daß viele Enzymwirkungen durch nicht zu große Mengen zugesetzter Säure lebhaft gefördert werden. Für Diastase wurde dies schon 1882 durch DETMER (6) dargetan, für Invertin durch KJELDAHL, O'SULLIVAN und THOMPSON. Daß bei der Pepsinverdauung die freie Säure wesentlich mitspielt, ist altbekannt und neuere Untersuchungen von BERG und GIES (7) haben erwiesen, daß das Wasserstoffion hierbei die Hauptrolle spielt, während die Säureanionen nur wenig in Betracht kommen.

Die verschiedenen Säuren entsprechen in ihrer Wirksamkeit vollständig ihrer Affinitätskonstante. So kommt es, daß auch Kohlensäure unter höherem Drucke wie MÜLLER-THURGAU fand, die Diastasewirkung erheblich zu fördern vermag (8). Da die Messung der Wasserstoffionenkonzen-

1) WEINLAND, Ztsch. Biol., *44*, 1, 45 (1902); *45*, 119 (1903). J. M. HAMILL, Journ. of Physiol., *33*, 479 (1906). — 2) S. G. HEDIN, Biochem. Journ., *1*, 474, 483 (1906). — 3) M. JACOBY, Biochem. Ztsch., *34*, 485 (1911). — 4) D. MINAMI, Ebenda, *39*, 75 (1912). — 5) H. BEITZKE u. C. NEUBERG, Virch. Arch., *183*, 169 (1906); Ztsch. Immun.-Forschg., I, *2*, 645 (1909). A. F. COCA, Ebenda, I, *2*, 1 (1909). W. M. BAYLISS, Journ. Physiol., *43*, 455 (1912). — 6) W. DETMER, Ztsch. physiol. Chem., *7*, 1 (1882). Pflanzenphysiol. Untersuch. üb. Fermentbildung (Jena 1884). — 7) W. N. BERG u. W. J. GIES, Zentr. Physiol. (1906), p. 615. G. BERTRAND u. ROSENBLATT, Compt. rend., *153*, 1515 (1911). — 8) Vgl. auch M. BASWITZ, Ber. Chem. Ges., *11*, 1443 (1878).

tration bei enzymatischen Prozessen demnach von großer Bedeutung ist, so ist es wichtig, daß wir durch die planmäßigen und genauen Versuche SÖRENSENS (1) über die Möglichkeit der Anwendung bestimmter Farbstoffindicatoren zu diesem Zwecke genauen Aufschluß über diesen Faktor erhalten haben. Die Empfindlichkeit der Enzyme gegen die oberen Grenzkonzentrationen der Säuren ist verschieden. In anderen Fällen wirkt ein geringer Gehalt der Lösung an Hydroxylionen günstig auf die Enzymwirkung, wie bei Trypsinen aus dem Pflanzen- und Tierreiche. JACOBSON erhielt für die H_2O_2-Katalyse durch Mandelenzym folgende Wirkungen bei Zusatz verschieden starker Kalilösung:

Kalimenge

$\frac{1}{\infty}$ $\frac{1}{130}$ $\frac{1}{70}$ $\frac{1}{40}$ $\frac{1}{30}$ $\frac{1}{25}$ normal KHO

Zur Entwicklung von 170 ccm Sauerstoff erforderliche Zeit

30' 3' 6' 15' 30' viel mehr als 30 Minuten.

Es sei daran erinnert, daß sich ganz ähnliche Resultate bezüglich der fördernden Wirkung von schwach alkalischer Reaktion für die Superoxydkatalyse durch Platinsol (BREDIG) ergeben haben.

Auch Salze sind als „Zymoexcitatoren" bekannt. Nach HÉRISSEY (2) fördert 1,5 $^0/_0$ NaFl die Hydrolyse der Reservekohlenhydrate durch die Cytase der Leguminosensamen. Manche Fermente, wie die Leberdiastase (3), scheinen ohne Neutralsalzgegenwart überhaupt unwirksam zu sein. Man kann dieses Enzym, sowie Pankreasferment durch Dialyse unwirksam machen und durch Zusatz von Chloriden wieder aktivieren. Nach BIERRY (4) wirken aber Pflanzenamylase, tierische Lactase und Emulsin, sowie Hefe-Invertin auch im ausdialysierten Zustande ohne Gegenwart von Chloriden. Nach STARKENSTEIN (5) besteht ein Proportionalitätsverhältnis zwischen der zur Aktivierung nötigen Salzmenge und der vorhandenen Enzymmenge, so daß man aus der ersteren Rückschlüsse auf den Enzymgehalt ziehen kann. Über die Aktivierung des Pankreassaftes durch Salze, besonders Kalksalze, existiert eine reiche Literatur (6). Sowie für die inorganischen Oxydationskatalysen vielfach Förderung durch Schwermetallsalze beobachtet worden ist, so ist auch für Enzymkatalysen eine Reihe derartiger Angaben vorhanden, insbesonders die Förderung durch Mangansalze bei den Oxydasen [BERTRAND (7)]. Manche hierher gehörige Angaben, wie insbesonders jene SACHAROFFS (8) über die Rolle des Eisens bei Enzymreaktionen, sind durchaus problematischer Natur. ARMSTRONG (9) beobachtete eine Förderung der enzymatischen Glucosidspaltung (Blausäurebildung) in Prunusblättern unter dem Einflusse von Narkoticis. Nach CENTANNI (10) haben Lipoide einen befördernden Ein-

---

1) S. P. L. SÖRENSEN, Biochem. Ztsch., *21*, 131, 201; *22*, 352 (1909); Compt. rend. Lab. Carlsberg, *8*, 1, 396 (1909). — 2) HÉRISSEY, Compt. rend., *143*, 49 (1901). — 3) E. STARKENSTEIN, Biochem. Ztsch., *24*, 210 (1910). — 4) H. BIERRY, Biochem. Ztsch., *40*, 357 (1912). — 5) E. STARKENSTEIN, Ebenda, *47*, 300 (1912). — 6) Vgl. LARGUIER DES BANCELS, Compt. rend., *141*, 144 (1905). C. DELEZENNE, Ebenda, p. 781 (1905). E. ZUNZ, Biochem. Zentr., *5*, 69, 225 (1906). — 7) BERTRAND, Compt. rend., *124*, 1032, 1355 (1897). — 8) N. SACHAROFF, Das Eisen als das tätige Prinzip der Enzyme (Jena 1902). — 9) H. E. ARMSTRONG u. E. Fr. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *82*, 588 (1910). — 10) E. CENTANNI, Biochem. Ztsch., *29*, 389 (1910). G. SATTA u. FASIANI, Giorn. Accad. Med. Torino, *73*, 285 (1912).

fluß auf die Wirkung der Leberdiastase. In manchen Fällen ist man noch durchaus im Unklaren, worauf man beobachtete fördernde Wirkungen zurückführen soll. So wird nach PAVY und BYWATERS (1) die Invertinwirkung durch Zusatz von Hefeabkochung gefördert, und BUCHNER (2) sah die Zymase der Hefe durch gekochten Hefepreßsaft aktiviert werden. In dem letzteren Falle handelt es sich vielleicht um organische Phosphorverbindungen.

Die Aktivierung von Enzymen kann aber auch durch thermolabile Antiferment erzeugende Stoffe von völligem Enzymcharakter bedingt werden. Man nennt diese merkwürdigen biologischen Aktivatoren Kinasen oder Kofermente. PAWLOW hat zuerst gezeigt, daß frischer reiner Pankreassaft nicht tryptisch wirkt, sondern erst durch ein in der Duodenalschleimhaut enthaltenes Enzym aktiviert wird, welches den Namen „Enterokinase" erhalten hat. Hingegen ist der durch BAYLISS und STARLING (3) aufgefundene, die Pankreassekretion anregende Stoff, das Sekretin, keine enzymartige Substanz und von der Enterokinase durchaus verschieden. Für solche thermostabile, oft krystalloide Stoffe, welche Enzymwirkungen fördern und häufig für die chemischen Regulationen im Organismus große Bedeutung haben, hat man die Bezeichnung Hormone gewählt.

Kinasen sind auch bereits im Pflanzenreiche nachgewiesen. DELEZENNE und MOUTON (4) fanden, daß Extrakte aus Amanita inaktiven Pankreassaft kräftig aktivieren. Nach MALFITANO (5) besteht auch das proteolytische Enzym der Milzbrandbacillen aus inaktivem Trypsin und Kinase.

Die aus früherer Zeit stammenden Angaben über „künstliche Darstellung" von Enzymen aus anderen Eiweißstoffen sind wohl sämtlich teils aus der Beimengung kleiner Enzymmengen, die an andere Kolloide adsorbiert waren, teils durch Bacterienwirkung zu erklären. Hierzu zählt die „künstliche Diastase" von REYCHLER und SELMI (6), die Bildung von glucolytischem Enzym aus Diastase [(LÉPINE (7),] und auch die beim Schütteln von Eiweiß auftretenden tryptischen Wirkungen, die CHALFÉJEFF (8) angab. Die künstliche Herstellung wahrer Enzyme ist bisher noch nicht gelungen.

§ 6.

Enzyme, Fortsetzung: Kinetik der Enzymreaktionen.

Die moderne Enzymforschung geht von der heute wahrscheinlichsten Anschauung aus, daß die Enzymreaktionen in ihren wesentlichen Merkmalen mit katalytischen Reaktionen übereinstimmen, und sucht von diesem Standpunkte alle Probleme der Enzymkinetik zu erklären. Vergleichen wir inorganische Katalysen mit Enzymreaktionen, so haben wir uns zunächst zu fragen, ob die Hauptmerkmale katalytischer Vorgänge hier wiedergefunden werden: 1. Die energische Wirkung kleiner Mengen des Katalysators, dessen Quantität gleichbleibt, wenn nicht nebenher

1) F. W. PAVY u. H. W. BYWATERS, Journ. of Physiol., *41*, 168 (1910). — 2) E. BUCHNER u. H. HAEHN, Biochem. Ztsch., *19*, 191 (1909). — 3) BAYLISS u. STARLING, Journ. of Physiol., *28*, Nr. 5 (1902); *29*, Nr. 2 (1903); *30*, Nr. 1 (1904). Vgl. auch W. H. HOWELL, Science, *31*, 93 (1910). — 4) DELEZENNE u. MOUTON, C. r. Soc. Biol., *55*, 27 (1903); *56*, 166 (1904); Compt. rend., *136*, 167 (1903). — 5) MALFITANO, Compt. rend., *136*, 964 (1903). — 6) SELMI, Ber. Chem. Ges., *15*, 386 (1882). — 7) LÉPINE widerlegt durch O. NASSE u. F. FRAMM, Pflüg. Arch., *63*, 203 (1896). — 8) CHALFÉJEFF, Zentr. f. Physiol. (1901), p. 200.

verlaufende Reaktionen einen Teil der Substanz zerstören. 2. Die Tatsache, daß der Katalysator die Reaktion nur beschleunigt und nicht ursächlich bedingt. 3. Die Giltigkeit des Massenwirkungsgesetzes in der Reaktion und im endlich erreichten Gleichgewichte, wozu auch die Erfüllung der theoretischen Forderung gehört, daß der Katalysator die von ihm beherrschte Reaktion nach beiden Richtungen beschleunigen kann.

Schon bei dem Studium des ersten isolierten Enzyms, der Malzdiastase, nahmen PAYEN und PERSOZ wahr, daß ein Teil ihres Diastasepräparates 2000 Teile Stärke umzuwandeln vermochte. Später dargestellte Enzympräparate waren noch bedeutend wirksam. O'SULLIVANS Invertin wirkt noch im Verhältnis 1 : 200 000; HAMMARSTENS Labpräparat 1 : 800 000; TAMMANNS Mandelemulsin im Verhältnis 1 : 25 000.

Es wirken demnach auch noch ganz minimale Mengen in nachweisbarem Grade. BRÜCKE hat zuerst für die Fibrinproteolyse durch Magenpepsin festgestellt, daß die Reaktion durch Verwendung größerer Enzymmengen namhaft beschleunigt wird. Alle folgenden Experimentaluntersuchungen haben dies für die verschiedensten Enzyme bestätigt. KJELDAHL hat gezeigt, daß es nicht auf die absolute Menge des vorhandenen Enzyms ankommt, sondern auf die Enzymkonzentration. Dieselbe Enzymmenge wirkt in verdünnter Lösung langsamer als in konzentrierterer Lösung (bis 12 %) auf die gleiche Menge Maltose ein. Bei der Fermentdosierung wäre es natürlich fehlerhaft, gewogene Mengen fester Präparate zu vergleichen, nachdem der aktive Stoff in keinem bestimmten Verhältnisse zur Menge des Rohpräparates zu stehen braucht (**1**).

Beim Vergleiche der Wirkung verschiedener Enzymkonzentrationen hat man sich an den Grundsatz zu halten, die zu gleichem Umsatze in verschiedenen Versuchen erforderlichen Zeiträume zu messen, was leider in vielen vorhandenen Untersuchungen nicht beachtet worden ist. Für zahlreiche Fälle ist behauptet worden, daß Enzymkonzentration und Wirkung miteinander in proportionalem Verhältnisse stehen. Durch neuere Untersuchungen weiß man jedoch, daß diese Beziehung angenähert nur für geringe Enzymkonzentrationen gilt. Nach DUCLAUX (**2**) existiert für das Labenzym ein derartiges Wirkungsgesetz, und es gilt auch für das Invertin, wie früher bereits KJELDAHL, AD. MAYER (**3**), sowie O'SULLIVAN und THOMPSON angenommen hatten. Für Invertin gilt Proportionalität nur so lange, bis 10—20 % des Rohrzuckers hydrolysiert sind, und nur für sehr kleine Enzymmengen. Für Diastase war Proportionalität zwischen Enzymkonzentration und Wirkung schon von PASCHUTIN (**4**) angegeben, und sie ist später durch die schöne Arbeit KJELDAHLS genau bekannt geworden. Als Beispiel für das Ansteigen der Wirkung mit vermehrter Enzymmenge diene folgender Versuch KJELDAHLS:

Malzauszug in ccm	1	3	5	10	15	20	30
Gebildete Maltose in g	0,1	0,31	0,49	0,82	1,1	1,1	1,2

Auf der Erfahrung, daß bei der Einwirkung von verschiedenen Mengen desselben Malzextraktes auf eine bestimmte gleiche Menge einer Stärkelösung bei bestimmter Temperatur die Reduktionskraft des Substrates proportional der Malzauszugsmenge ist, hat KJELDAHL seine bekannte Methode der Diastasebestimmung begründet. Dabei darf das Reduktions-

1) Vgl. hierzu J. DUCLAUX, Compt. rend., *143*, 344 (1906). — **2**) J. DUCLAUX, l. c. p. 162. — **3**) AD. MAYER, Enzymologie (1882). — **4**) PASCHUTIN, Dubois' Arch. (1871), p. 359.

vermögen von 100 g Trockensubstanz nicht größer sein, als das Reduktionsvermögen von 30 g Traubenzucker oder 45 g Maltose. Nach A. MEYER (1) arbeitet man am sichersten bei 60°. MEDWEDEW (2) fand bei der Untersuchung der Leberaldehydase die Oxydationsgeschwindigkeit von Salicylaldehyd ebenfalls der Fermentkonzentration proportional, KASTLE und LOEVENHART (3) dehnten diese Beziehung auch auf das Gebiet der Lipasen aus, und bezüglich der Katalasen kann dasselbe berichtet werden. Wir erinnern uns, daß eine Proportionalität zwischen Menge von inorganischen Katalysatoren und dem Effekt gleichfalls verbreitet aufgefunden worden ist.

Nun haben E. SCHÜTZ, BORISSOW und J. SCHÜTZ (4) schon 1885 für die Pepsinwirkung ein ganz anderes Abhängigkeitsgesetz zwischen Fermentmenge und Wirkung aufgedeckt, welches außerhalb des Gebietes der Enzymlehre bisher nirgends beobachtet worden ist, bei den Enzymen aber, wie wir auf Grund unserer heutigen Erfahrung sagen können, jedoch eine sehr weitgehende Gültigkeit besitzt. Die SCHÜTZsche Regel sagt, daß die in einer bestimmten Zeit umgesetzte Substanzmenge innerhalb gewisser Grenzen der Quadratwurzel der wirksamen Fermentmenge proportional ist. Nach METT kann man dieses Gesetz für das Pepsin sehr anschaulich zeigen, indem man mit festem Eiweiß gefüllte Capillaren in verschieden konzentrierte Pepsinlösungen bringt und den Fortgang des Abschmelzens vergleichend feststellt. Auch in neuester Zeit hat GRÜTZNER (5), wenn er auch für Pepsin und Trypsin das einfache Proportionalitätsgesetz als maßgebend ansieht wieder bestätigt, daß während einer gewissen Zeit die SCHÜTZsche Regel zutrifft. Daß nun dieses eigenartige Abhängigkeitsverhältnis nicht etwa eine spezielle Eigenart der Enzymwirkungen berührt, sondern vom reaktionskinetischen Standpunkte aus ohne weiteres verständlich ist, geht insbesondere aus den von ARRHENIUS (6) gegebenen Darlegungen hervor. Alle Erfahrungen bezüglich der SCHÜTZschen Regel sprechen dahin, daß sie nur so lange gilt, als erst ein sehr kleiner Teil des Reaktionsmaterials umgesetzt ist, also nur im Beginn der Reaktion, so lange die Gesamtmenge der reagierenden Stoffe annähernd unverändert bleiben. Nun kann man aus der SCHÜTZschen Regel $x = k\sqrt{t}$ die Beziehung ableiten $\frac{dx}{dt} = \frac{k^2}{2} \cdot \frac{1}{x}$, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist indirekt proportional der umgesetzten Substanzmenge. Dies ist offenbar dasselbe als wenn wir die wirksame Menge eines der reagierenden Stoffe der Menge von Reaktionsprodukten x indirekt proportional setzen. ARRHENIUS hat nun darauf aufmerksam gemacht, daß ein solcher Fall tatsächlich bei Verseifungen von Estern durch Ammoniak vorliegt, wo im Anfang der Reaktion die wirksame Menge der OH-Ionen indirekt proportional sein muß der Menge der NH_4-Ionen des entstehenden Ammoniumfettsäuresalzes. Bei der Pepsinwirkung wird das Pepsin von den entstehenden Peptonen größtenteils gebunden, und es gilt die Beziehung Pepsin $\times$ Peptone = k (gebundenes Pepsin). Es ist also die Pepsinmenge den Reaktionsprodukten (Pepton) umgekehrt proportional.

1) A. MEYER, Stärkekörner (Jena 1895), p. 65. — 2) A. MEDWEDEW. Pflüg. Arch., *65*, 249 (1896). — 3) KASTLE u. LOEVENHART, Amer. Chem. Journ., *24*, 491 (1900). — 4) E. SCHÜTZ, Ztsch. physiol. Chem., *9*, 577 (1885). BORISSOW, zit. bei SSAMOILOW, Arch. Scienc. Biol., *2*, 705. J. SCHÜTZ, Ztsch. physiol. Chem., *30*, 1 (1900). — 5) P. v. GRÜTZNER, Pflüg. Arch., *141*, 63 (1911). A. PALLADIN, Ebenda, *134*, 337 (1911). Über das Proportionalitätsgesetz bei d. tryptischen Caseinverdauung ferner S. G. HEDIN, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 468 (1908); *64*, 82 (1910). Sind Hemmungskörper zugegen, so versagt das Enzymzeitgesetz oft völlig. — 6) Sv. ARRHENIUS, Medd. Nobel Inst., *1*, Nr. 9 (1908). H. EULER, Ergebn. d. Physiol., *9*, 251 (1910).

Für manche Fälle, wie für das Pepsin in den Untersuchungen von Brücke (1) hat sich die bei so vielen Katalysen nachgewiesene Eigenschaft, daß sich die wirksame Katalysatormenge während der Reaktion nicht ändert, ohne weiteres auch auf dem Gebiete der Enzyme konstatieren lassen. Doch hat bereits O'Sullivan (2) für das Hefeinvertin und Tammann (3) für das Mandelemulsin überzeugend nachgewiesen, daß diese Enzyme während der Reaktion allmählich unwirksam werden, und die Reaktion daher bei keiner Temperatur vollständig beendet werden kann. Analoge Erfahrungen wurden später sehr häufig gesammelt. Dieser Verlust an Ferment kann natürlich sehr verschiedenen Ursachen entstammen. Für das Lab haben Reichel und Spiro (4), sowie Fuld und Pincussohn (5) hinreichend dargetan, daß der Fermentverlust durch die Aufteilung des Enzyms zwischen Lösung und Eiweißniederschlag (Adsorptionsbindung) völlig erklärt werden kann. In anderen Fällen aber werden die Enzyme, wie besonders Tammann ausgeführt hat, in Nebenreaktionen allmählich unwirksam gemacht, nie jedoch in der Hauptreaktion, in welcher das Enzym als Katalysator wirkt. Das Unwirksamwerden erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist. Übrigens büßt Emulsin selbst bei der Aufbewahrung als Trockenpräparat in längerer Zeit beträchtlich an Wirksamkeit ein. Worin der Verlust an Wirksamkeit besteht, konnte für das Emulsin nicht festgestellt werden. Man hat die vorzeitige Beendigung der Reaktion durch Zugrundegehen des Enzyms in Nebenreaktionen als „falsches Gleichgewicht" bezeichnet. Analoge Erscheinungen wurden übrigens durch Bredig auch bei der Knallgaskatalyse durch Platinsol und der H_2O_2-Katalyse durch Silbersol nachgewiesen. Bei Tammann finden sich auch interessante Beobachtungen über die Gesetze der Geschwindigkeit des Enzymzerfalles.

Lichtwitz (6) bezeichnet als „Fermentlähmung" eine Schwächung der Invertinwirkung lebender Hefe durch Invertzucker, die nach Entfernung des Invertzuckers bestehen bleibt. Worin dieser Einfluß begründet ist, läßt sich den Angaben nicht entnehmen.

Die Lage des „falschen Gleichgewichtes" kann bei verschiedenen Enzymen und verschiedenen Versuchsbedingungen mehr oder weniger weit vom idealen Endzustande der vollständigen Spaltung entfernt liegen. Beim Emulsin war es schon Liebig und Wöhler (7) aufgefallen, wie entfernt die Wirkung auf das Amygdalin von einer vollständigen Spaltung bleibt. Hingegen gab Piria (8) an, daß Salicin durch Emulsin vollständig gespalten wird. Labenzym spaltet das Casein, Invertin die Saccharose wenigstens bei höheren Temperaturen praktisch vollständig. Auch bei der tryptischen Verdauung fanden Kutscher (9) und andere Forscher selbst die letzten Reste der Albumosen in Aminosäuren aufgespalten. Weniger weit geht die Stärkehydrolyse durch Diastase.

Nun ist aber nach den Erfahrungen Tammanns (10) die Enzymzerstörung nicht die einzige Ursache einer gefundenen Lage des falschen Gleichgewichtes. Einmal hängt der Endzustand von der Temperatur ab. Eine bei niederer Temperatur zum Stillstande gelangte Emulsinkatalyse kann

---

1) E. Brücke, Sitz.ber. Wien. Ak., *37*, 131. — 2) O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. (1890). *1*, 834 — 3) G. Tammann, Ztsch. physik. Chem., *18*, 426 (1895). — 4) H. Feichel u. K. Spiro, Hofmeisters Beitr., *6*, 68 (1904); *7*, 479 (1906). — 5) E. Zuld u. L. Pincussohn, Biochem. Ztsch., *9*, 318 (1908). — 6) L. Lichtwitz, Rtsch. physiol. Chem., *78*, 128 (1912). — 7) Liebig u. Wöhler, Lieb. Ann., *22*, 19 (1837). — 8) Piria, Lieb. Ann., *56*, 36 (1845). — 9) Kutscher, Die Endprodukte der Trypsinverdauung (Straßburg 1899). — 10) Tammann, Ztsch. physik. Chem., *3*, 25 (1889); Ztsch. physiol. Chem., *16*, 271 (1892).

man durch Temperaturerhöhung wieder in Gang bringen und bis zu dem der neuen Temperatur entsprechenden neuen „falschen Gleichgewichte" wieder fortsetzen. TAMMANN fand ferner, daß bei Vermehrung der Amygdalinmenge bei derselben Enzymquantität die absolute Menge der Amygdalinspaltungsprodukte größer ist. So wurden gespalten von 0,51 g Amygdalin 0,11 g, von 1,02 g 0,15 g, von 2,04 g 0,24 g. Die relativen Mengen der Spaltungsstoffe sind geringer, wenn mehr Amygdalin verwendet wird. Setzt man Amygdalin zu einer bereits im Endzustande befindlichen Lösung zu, so kommt die Reaktion neuerlich in Gang. Von Interesse ist ferner, daß das Ausäthern der Spaltungsprodukte bei der Glucosidkatalyse des Emulsins das falsche Gleichgewicht ebenfalls verschiebt und die Reaktion sehr merklich der Vollständigkeit näher bringt. Andererseits kann man durch absichtlichen Zusatz von Spaltungsprodukten ein früheres Eintreten eines falschen Endzustandes erzielen. Für die Alkoholgärung wurde bereits durch BOUSSINGAULT (1) gezeigt, daß Entfernung der bereits gebildeten Kohlensäure- und Alkoholmengen den Reaktionsfortgang stark befördert. Hierher zählen ferner die biologischen Beobachtungen von PFEFFER und HANSTEEN über die Endospermentleerung von Samen und jene von SAPOSCHNIKOFF über die Stärkeentleerung der Laubblätter. Der Einfluß der Spaltungsprodukte auf die Enzymwirkung erfährt auch eine wirksame Illustration durch die Beobachtung TAMMANNS, daß Emulsin nach Erreichung des falschen Gleichgewichtes in Amygdalinlösung auf Salicin noch einzuwirken imstande ist. Endlich läßt sich das Gleichgewicht durch Verdünnen der Lösung nachträglich verschieben.

Legen schon diese Tatsachen in Verbindung mit den oben erwähnten Feststellungen, daß Enzymreaktionen auch durch Vermehrung der Enzymmenge weiter getrieben werden können, die Erwägung nahe, daß das Enzym selbst, und zwar in umkehrbarer Weise, an den „falschen Gleichgewichten" beteiligt ist, so kann man diese Auffassung um so mehr vertreten, wenn man berücksichtigt, daß die Kohlenhydratenzyme streng spezifisch durch Glucose, Galactose und Fructose gehemmt werden. ARMSTRONG (2) hat gezeigt, daß Lactase durch Galactose, Emulsin durch Glucose, Maltase ebenso durch Glucose, Invertin aber durch Fructosezusatz gehemmt wird. Ein derartig spezifischer Einfluß der Reaktionsprodukte ist kaum anders verständlich als durch die Annahme, daß bei Herstellung des falschen Gleichgewichtes eine Bindung des Enzyms an eines der Reaktionsprodukte, den sterischen Verhältnissen des Enzyms entsprechend, erfolgt.

Substratkonzentration und die Geschwindigkeit der Enzymreaktionen. — Die großen Analogien der Enzymwirkungen mit inorganischen Katalysen forderten schon seit längerer Zeit dazu auf, das Zeitgesetz der Enzymwirkungen näher festzustellen. O'SULLIVAN und THOMPSON (1890), die zu den ersten Forschern gehörten, welche sich auf diesem wichtigen Gebiete betätigten, entschlossen sich auf Grund ihrer Erfahrungen über den Verlauf der Invertinspaltung des Rohrzuckers zu der Annahme, daß das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion völlig den von WILHELMY für die Säurekatalyse des Rohrzuckers festgestellten Beziehungen entspreche. Diese Ansicht stieß jedoch lange Zeit auf fast allseitigen Widerspruch. DUCLAUX (3), TAMMANN und

1) BOUSSINGAULT, Compt. rend., *91*, 373 (1880). Einfluß tryptischer Verdauungsprodukte auf Trypsinwirkung: E. H. WALTERS, Journ. Biol. Chem., *12*, 43 (1912). — 2) E. Fr. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc., *73*, 516 (1904). — 3) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *12*, 196 (1898). TAMMANN, Ztsch. physik. Chem., *3*, 33 (1889).

später besonders HENRI(1) haben energisch bestritten, daß die Invertinwirkung auf Rohrzucker den Charakter einer unimolekularen Reaktion besitzt. Nach HENRI könnte man bei Enzymreaktionen überhaupt niemals an solche einfache Beziehungen denken, und müßte sich darauf beschränken, die Reaktionsgesetze durch empirische Formeln möglichst annähernd auszudrücken. Nun war gerade die Invertinkatalyse ein instruktiver Fall dafür, wie die Eliminierung eines unbeachtet gebliebenen Einflusses auf den Reaktionsverlauf mit einem Schlage klaren Sachverhalt schafft. Die Invertinwirkung ist nämlich tatsächlich eine unimolekulare Reaktion, wenn man die Mutarotation der entstehenden Glucose vor der Polarisation durch Zusatz von etwas Alkali aufhebt(2). Die Invertin-Rohrzuckerspaltung liefert dann gut stimmende Werte für $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$. In neuerer Zeit haben sich noch weitere sichere Fälle ergeben, in welchen Enzymreaktionen durch die unimolekulare Formel dargestellt werden können. Ein sehr gutes Beispiel haben Katalasen verschiedener Herkunft in den Untersuchungen von SENTER und EULER(3) geliefert. Nach BACH(4) folgt auch die Tyrosinasewirkung unstreitig demselben Gesetz. Es sind sodann verschiedene Fälle bekannt, in welchen fettspaltende Enzyme dem unimolekularen Wirkungsgesetze entsprechen, und selbst für Kohlenhydratenzyme (Mandelemulsin nach HUDSON und PAINE(5), Speicheldiastase nach TAYLOR) haben sich hier und da unimolekulare Formeln einwandfrei als giltig erwiesen. Sehr häufig sinken die nach der unimolekularen Formel berechneten K-Werte mit fortschreitendem Verlaufe der Reaktion stark ab, ein Verhalten, welches auf eine Verminderung der aktiven Katalysatormenge bezogen werden muß. Daß hierbei nicht unbedingt eine Zerstörung des Enzyms angenommen werden muß, sondern das Enzym gewiß oft durch Reaktionsprodukte in ansehnlichem Maße adsorptiv gebunden werden kann, wurde oben bereits ausgeführt. Für Lipasen hat derartige Erwägung PEIRCE(6) näher ausgeführt. Am kompliziertesten liegen wohl die Verhältnisse bei den proteolytischen Enzymen, wo man bisher (von der SCHÜTZschen Regel abgesehen) keine sicheren reaktionskinetischen Daten erlangen konnte. Mit der Feststellung von HENRI und LARGUIER DES BANCELS(7), daß im Beginne der Einwirkung von Trypsin auf Gelatine die unimolekulare Formel gut stimmt, ist wohl noch kein näherer Einblick in die Kinetik der Proteolyse gewährt. Man hat unstreitig außer dem Fermentverlust durch Bindung in löslichen und unlöslichen Reaktionsprodukten noch auf die Änderung in der Beschaffenheit des Mediums durch Aciditätsabnahme usw. Rücksicht zu nehmen(8), wodurch es äußerst schwierig wird, das Reaktionsgesetz klar zu legen. Am besten steht es noch mit der Erforschung der Dipeptidspaltung, die EULER(9) mit der Unter-

---

1) V. HENRI, Ztsch. physik. Chem., *39*, 194 (1901); Compt. rend., *133*, 891 (1901); *135*, 916 (1902); Ztsch. Elektrochem., *11*, 790 (1905). — 2) HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1160, 1564 (1908). TAYLOR, Journ. Biol. Chem., *5*, 405 (1909). — 3) SENTER, Ztsch. physik. Chem., *44*, 257. H. EULER, Hofmeisters Beitr., *7*, 1 (1905). P. WAENTIG u. O. STECHE, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 177 (1911). — 4) A. BACH, Ber. Chem. Ges., *41*, 216, 221 (1907). — 5) HUDSON u. PAINE, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1242 (1909). Vgl. E. F. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc. Lond., *73*, 500 (1904). — 6) GEO. PEIRCE, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 1517 (1910). — 7) V. HENRI u. LARGUIER DES BANCELS, Compt. rend., *136*, 1581 (1902). — 8) Vgl. bes. A. W. VISSER, Ztsch. physik. Chem., *52*, 257 (1905). — 9) H. EULER, Arkiv för Kemi, *2*, Nr. 39 (1907).

suchung der Wirkung von Erepsin auf Glycylglycin in Angriff genommen hat. Hier ergab sich das Gesetz unimolekularer Reaktionen tatsächlich bis zum Zeitpunkte der Erreichung des halben Umsatzes. Einer Diskussion bedurfte endlich auch die Frage, inwieweit die Heterogenität des Mediums die Enzymkinetik beeinflußt, da es ja durchaus nicht von vorneherein sicher steht, ob nicht die Diffusionsverhältnisse in dem heterogenen Medium für die Reaktion mehr in Betracht kommen als die eigentliche chemische Reaktion selbst. In dieser Hinsicht hat SENTER (1) hervorgehoben, daß der Temperaturkoeffizient für Enzyme pro 10° C selten unter 1,6 gefunden wird und oft mehr als 2. Würden Diffusionsvorgänge das ausschlaggebende Moment für die Reaktionsgeschwindigkeit von Enzymreaktionen sein, so sollte man keinen größeren Koeffizienten als 1,26 erwarten. Für die Lipasenreaktion haben BODENSTEIN und DIETZ (2) dieses Fragengebiet studiert, wobei zu erwähnen ist, daß hier der Katalysator in Form fein zerhackter und gewaschener Pankreasdrüse dem zu spaltenden Ester (Amylbutyrat) zugesetzt wurde, also in unlöslicher Form. Aber auch hier stellte sich heraus, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit der Theorie gut im Einklange stand; nur der Endzustand war nicht identisch mit jenem, welchen die homogene Katalyse erreicht. Infolgedessen neigen viele Forscher, wie HENRI, EULER (3), SENTER (4) zu der Ansicht, daß es nicht berechtigt sei mit HERZOG (5) die Diffusion als maßgebenden Faktor bei den Enzymreaktionen anzusehen, sondern daß die Enzymwirkungen durch die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten beherrscht werden. SENTER will nur die Katalase hiervon ausnehmen, da die Parallelität mit der von BREDIG studierten mikroheterogenen Platinkatalyse eine vollkommene sei und der Temperaturkoeffizient nur 1,7 beträgt.

Weiteres über die Endzustände von Enzymreaktionen: Reversion von Enzymreaktionen. Es wurde bereits dargelegt, daß die bei Enzymreaktionen beobachteten Endzustände in der Regel nicht mit dem stabilen Gleichgewichtszustande der betreffenden Reaktion zusammenfallen, wie zuerst TAMMANN in seiner Arbeit über die Amygdalinspaltung durch Emulsin hervorgehoben hat. Unseren Auseinandersetzungen ist aber auch zu entnehmen, daß solche Abweichungen unbedingt zu erwarten sind, wenn das Enzym an die spaltbare Substanz ebenso adsorbiert wird, wie es an die Reaktionsprodukte gebunden wird. Denn nur dann wird die Gleichgewichtskonstante durch den bekannten VAN T HOFFschen Quotienten $K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C\,(\text{spaltb. Subst.})}{C\,(\text{Reaktionsprodukt})^2}$ ausgedrückt werden. In den Versuchen von DIETZ und BODENSTEIN mit Pankreaslipase ergab sich nun eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie unter der Annahme des Exponenten ½ für die Esterkonzentration: $K = \frac{C_E^{\frac{1}{2}}}{C_S}$. Da nun bei Adsorptionsvorgängen Abweichungen vom HENRYschen Verteilungssatze in diesem Sinne sehr gewöhnlich sind (der Exponent in den Adsorptionsisothermen ist

1) G. SENTER, Journ. Physic. Chem., *9*, 311 (1905). — 2) M. BODENSTEIN, Ztsch. Elektrochem., *12*, 605 (1906). W. DIETZ, Ztsch. physiol. Chem., *52*, 279 (1907). — 3) H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 420 (1905). — 4) G. SENTER, Ebenda, *47*, 126 (1906). — 5) R. O. HERZOG, Ebenda, *48*, 365 (1906).

meist 0,6—0,7), so darf man hier wohl an eine Adsorption des Esters an die Lipase in dem feinverteilten Katalysator denken (1).

Bezüglich der Frage, welchen Einfluß die Temperatur auf die Lage des Gleichgewichtes bei Enzymreaktionen haben kann, haben wir zu berücksichtigen, daß nach den von VAN 'T HOFF entwickelten theoretischen Grundsätzen bei Enzymreaktionen keine wesentliche Änderung des Reaktionsgleichgewichtes mit steigender Temperatur zu erwarten ist. Nur Reaktionen mit hoher Wärmetönung ändern ihren Gleichgewichtszustand mit der Temperatur erheblich. Nun gehören die Enzymreaktionen durchaus zu den Reaktionen mit relativ sehr geringem Wärmeumsatz. Die produzierte Wärmemenge ist z. B. für Lipasespaltung 1,2 Cal., Invertinrohrzuckerspaltung 4,5 Cal., Salicinspaltung 5,3 Cal., Dipeptidspaltung 5,4 Cal. (2). Für peptische und tryptische Verdauung ist die Wärmetönung von Null nur wenig verschieden. Dieses Verhältnis ist von nicht geringer biologischer Bedeutung, nachdem die enzymatischen Spaltungen die wichtigsten Vorgänge im Ernährungsprozeß betreffen, und dieselben nach dem Gesagten in ihrem Reaktionseffekte nur wenig von der Außentemperatur abhängen können. Erwähnt wurde bereits wiederholt, daß sich die Fermentreaktionen hinsichtlich ihres Temperaturkoeffizienten von chemischen Reaktionen in der Regel nicht unterscheiden. Einer von EULER (3) gegebenen Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß nur bei Lipase, Invertin, Katalase und Tyrosinase Werte um 1,5 pro 10 °C gefunden wurden; sonst lag der Koeffizient meist zwischen 2 und 3.

Es ist eine 1898 von VAN 'T HOFF (4) zuerst ausgesprochene Konsequenz der Auffassung der Enzyme als Katalysatoren, daß Enzymreaktionen auch im Sinne von Synthesen denkbar sind, sowie das Gleichgewicht bei Reaktionen zwischen Estern und Säuren unter bestimmten Bedingungen sich gegen die Spaltung oder gegen die Esterbildung verschieben läßt. Praktisch erwiesen wurde die Existenz enzymatischer Synthesen zuerst von A. CROFT HILL (5) (1898), indem aus Traubenzucker bei genügend hoher Konzentration durch Maltase Disaccharid gewonnen wurde. Die Reversion der Enzymspaltungen ist jedoch, wie die Folge zeigte, ein recht kompliziertes Problem und wir sind heute anscheinend noch recht weit von der Aufklärung der beobachteten Tatsachen entfernt. Am besten scheinen die Verhältnisse hinsichtlich der Lipasewirkung übersehbar zu sein. Hier haben eine ganze Reihe von Autoren (HANRIOT, KASTLE und LOEVENHART, BODENSTEIN, POTTEVIN, WELTER (6) u. a.) gezeigt, daß man in wasserarmem und an Fettsäure und Alkohol reichem Substrat ohne Schwierigkeit Synthese von Ester oder Neutralfett erzielen kann, während bei Gegenwart von 40—50 % Wasser das Fett glatt aufgespalten wird. Diese Reaktion reiht sich ziem-

1) Auch W. M. BAYLISS, Das Wesen d. Enzymwirkung; deutsch v. SCHORR (Dresden 1910), vertritt die Ansicht, daß es sich bei der Bindung zwischen Enzym und Substrat um Adsorptionsvorgänge handle. — 2) BERTHELOT, Thermochemie (1897). O. HERZOG in OPPENHEIMER, Die Fermente, 3. Aufl., *I*, 202 (1910). Für proteolyt. Enzyme: F. TANGL, LENGYEL u. HÁRI, Pflüg. Arch., *115*, 1, 7, 11 (1906). — 3) H. EULER, Ergebn. d. Physiol., *9*, 329 (1910). — 4) J. VAN 'T HOFF, Ztsch. anorgan. Chem., *18*, 1 (1898); Sitz.ber. Berlin. Ak. (1909), p. 1065; (1910), p. 963. — 5) A. CROFT HILL, Journ. Chem. Soc., *73*, 634 (1898). — 6) HANRIOT, Compt. rend., *132*, 212 (1901). KASTLE u. LOEVENHART, Amer. Chem. Journ., *24*, 491 (1900). H. POTTEVIN, Compt. rend., *136*, 1152 (1903); Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 693 (1906); Ann. Inst. Pasteur, *20*, 901 (1907). M. BODENSTEIN u. DIETZ, Ztsch. Elektrochem., *12*, 605 (1906). W. DIETZ, Ztsch. physiol. Chem., *52*, 279 (1907). A. WELTER, Ztsch. angewandt. Chem., *24*, 385 (1911).

lich gut an umkehrbare inorganische Katalysen an, wenn auch nicht alle Fettsäuren, und nicht alle Alkohole (sekundäre und tertiäre schwer) sich synthetisch vereinigen lassen. Nach BAYLISS (1) entsteht in einer Lösung von Hydrochinon und Glucose in Glycerin Glyceringlucosid reichlich und wenig Hydrochinonglucosid (Arbutin). BOURQUELOT und BRIDEL (2) gewannen durch die synthetische Wirkung von Emulsin auf Alkohol und Glucose β-Äthylglucosid, und haben gezeigt, daß durch Emulsin auch β-Glucoside von Propyl-, Amyl- und Benzylalkohol, sowie die entsprechenden β-Galactoside gebildet werden. Mittels α-Glucosidase aus untergäriger Bierhefe wurde aus Glucose in 30—35%igem Alkohol α-Äthylglucosid hergestellt.

Der Fall der Reaktion Traubenzucker-Maltose-Enzym ist bedeutend schwieriger zu deuten. Es hat sich ergeben, daß das von CROFT HILL erhaltene Disaccharid nicht mit Maltose, sondern mit Isomaltose identisch war [EMMERLING (3)]. Hingegen gelang ARMSTRONG (4) der Nachweis, daß das Emulsin, welches auf Maltose unwirksam ist, Isomaltose leicht spaltet, und aus Glucose Maltose bildet. Wie auch die Arbeiten ROSENTHALERS (5) über die komplexe Natur der enzymatischen Amygdalinspaltung durch Emulsin und die Möglichkeit durch Emulsin d-Benzaldehydcyanhydrin zu synthetisieren gelehrt haben, ist der Begriff „Emulsin" kein einheitlicher, und man kann auch nicht sagen, ob das, was man als „Maltase" angewendet hat, ein wohl definiertes Enzym darstellt. Meist wurde nur wässeriger Hefeauszug verwendet.

Für die Invertinwirkung liegt einmal die Angabe von KOHL (6) vor, wonach hier Rohrzuckersynthese möglich ist, zum anderen die wesentlich abweichende Auffassung von PANTANELLI (7), welcher die Rohrzuckerreversion durch Mucorenzym studierte und zu dem Ergebnis kam, daß die Rohrzuckerbildung nicht durch das Invertin bedingt sei, sondern durch ein spezielles Enzym, welches er Revertase nannte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß im Organismus Enzyme wirklich existieren, welche unter den gegebenen Bedingungen nicht spaltend, sondern synthetisch arbeiten. Man denke an die Koagulasen, von denen man überhaupt nur die Wirkung im Sinne der Kondensation kennt, z. B. Amylokoagulase, welche lösliche Stärke fällt. Was es mit dem Entstehen unlöslicher Produkte aus Eiweiß durch Lab, einem Prozeß, welchen man gewöhnlich als „Plasteinbildung" bezeichnet, für eine Bewandtnis hat, bedarf noch der Aufklärung (8). Es sei erwähnt, daß es durchaus unsicher ist, ob Lab und Pepsin wirklich differente Enzyme darstellen, und daß koagulierende Wirkungen auch durch Papayotin hervorgerufen werden können (9). EULER (10) hat ein synthetisch wirksames Enzym aus Hefepreßsaft angegeben, welches aus Kohlenhydraten und Phosphorsäure Ester bildet. Der Reaktionsverlauf dieser Synthese ist nach EULER nahezu unimolekular, mit dem Temperaturkoeffizienten

1) W. M. BAYLISS, Journ. of Physiol., *43*, VI (1912); *44* (1912). — 2) E. BOURQUELOT u. M. BRIDEL, Compt. rend., *155*, 319 u. 731 (1912); *156*, 168, 330 (1913). — 3) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *34*, 600, 2206 (1901). — 4) E. FR. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *76*, 592 (1905). — 5) L. ROSENTHALER, Biochem. Ztsch., *14*, 238 (1908); *17*, 257 (1909); *26*, 7 (1910). — 6) F. G. KOHL, Beihefte bot. Zentr., *23*, I, 64 b (1908). — 7) E. PANTANELLI, Atti Acc. Linc. (5), *15*, I, 587 (1906); *16*, II, 419 (1907). — 8) Über Plastein: DANILEWSKY, LAWROW u. SALASKIN, Ztsch. physiol. Chem., *36*, 277 (1902). — 9) D. KURAJEFF, Hofmeisters Beitr., *1*, 121; *2*, 411 (1912). — 10) H. EULER u. S. KUELBERG, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 15, 13 (1911); *76*, 468 (1812).

1,8—2,2 pro 10^0; die Reaktion verläuft am besten bei schwach alkalischer Reaktion (10^{-5} OH'). EULER hat vorgeschlagen, diese synthetisch wirksamen Enzyme durch die Namensendung „—ese" zu kennzeichnen und hat das in Rede stehende (recht labile) Enzym Phosphatese benannt.

Auf andere interessante Beobachtungen auf diesem Gebiete, wie die Bildung von Isolactose aus Glucose und Galactose durch Kefirenzym [(FISCHER und ARMSTRONG (1)], die von CREMER (2) angegebene Bildung von Glykogen in anfangs glykogenfreiem Hefepreßsaft nach Versetzen mit 30 % Fructose, sei hier nicht weiter eingegangen.

Die bisherigen Beobachtungen über synthetisch verlaufende Enzymwirkungen widerlegen noch nicht den Satz, daß jedes Enzym unter bestimmten Bedingungen die Reaktion nach beiden Richtungen katalysieren kann. Es scheint, als ob die von EULER (3) ausgesprochene Hypothese, daß jedes Enzym teils aus ausschließlich spaltend und teils aus ausschließlich synthetisch wirksamen Fermentmolekülen besteht und daß der Ausfall der Reaktion von der vorwiegenden Fermentart bestimmt wird, als unnötig abgelehnt werden könne. Nicht zu billigen ist es, daß von manchen Autoren die Begriffe „Synthetische Fermenttätigkeit" und „Antienzymwirkung" vermengt werden. Antienzyme haben nach unserer Auffassung mit Synthesen überhaupt nichts zu tun.

Hat auch die Enzymforschung noch große Lücken aufzuweisen, so kann man doch das Ergebnis nicht von der Hand weisen, daß die Auffassung der Enzymreaktionen als Katalysen, wie sie gegenwärtig von Forschern, wie BREDIG, HERZOG, BAYLISS, EULER, NEILSON, ACREE (4) und vielen anderen vertreten wird, im letzten Dezennium bedeutende Fortschritte vermittelt hat, so daß wir Grund genug haben, diese Theorie als erfolgreich weiter beizubehalten. Auf eine Erklärung der Enzymwirkung selbst werden wir wohl noch längere Zeit zu verzichten haben. Die Theorie der Zwischenreaktionen hat aber auch hier mancherlei für sich. O. NASSE (5) stellte die Ansicht auf, daß die Enzyme durch Vermehrung der freien Ionen wirken; es bleibt noch unentschieden. wie weit man berechtigt ist, an derartige Vorgänge zu denken. Die von PREISSWERK (6) geäußerte Hypothese der Möglichkeit, daß Atomgruppen zwischen Enzym und Substrat verschoben werden könnten, vermeidet nicht den Einwand, daß in solchen Fällen stets die bei Enzymreaktionen vermißten stöchiometrischen Verhältnisse vorkommen müßten.

Viele Enzymtheorien sind überhaupt seit jeher unfruchtbar geblieben. Insbesondere gilt dies von der seit LIEBIG und NÄGELI wiederholt aufgetauchten Lehre, wonach bei der Enzymwirkung Übertragung von Atomschwingungen eine Rolle spiele. ROSENTHAL (7) gibt an, auch durch elektrische Schwingungen von geeigneter Wellenlänge Effekte von Enzymreaktionen erzielt zu haben. Weitere Theorien endlich nahmen zu Strah-

---

1) E. FISCHER u. E. F. ARMSTRONG, Ber. Chem. Ges., *35*, 3144 (1902). ARMSTRONG, Chem. News, *86*. 166 (1902). — 2) M. CREMER, Ber. Chem. Ges., *32*, 2062 (1899). — 3) H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *52*, 146 (1907). — 4) C. H. NEILSON, Amer. Journ. Physiol., *15*, 148 (1906). S. F. ACREE, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1755 (1908). EULER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 420 (1905). — 5) O. NASSE, Ztsch. physik. Chem., *16*, 748 (1895). A. ROHONYI, Biochem. Ztsch., *34*, 176 (1911). — 6) E. PREISSWERK, Verhandl. Ges. dtsch. Naturf. (1911), *2*, 1, 208. — 7) J. ROSENTHAL, Biolog. Zentr., *31*, 185 (1911).

lungen ihre Zuflucht. Nach LAMBERT (1) sollen lösliche Enzyme während der Dauer ihrer Funktion n-Strahlen aussenden, und BARENDRECHT (2) meint, daß die Lactase zweierlei Strahlungen aussende, wovon die eine auf Glucose wirksam sei, die andere auf Galactose.

Auf die Methodik der Enzymuntersuchung kann hier nicht näher eingegangen werden. MICHAELIS (3) hat hierüber zuletzt zusammenfassend berichtet. Manche Methoden, wie die Kontrolle der elektrischen Leitfähigkeit, der Viscosität (4), die dilatometrische Methodik für proteolytische Enzyme, die Formoltitrierung nach SÖRENSEN (5), werden in Zukunft gewiß viel weitgehender verwendet werden, als es bisher geschehen ist. Zum qualitativen Nachweise besonders glucosidspaltender Enzyme ist in der Pflanzenphysiologie die Untersuchung gefrorenen, hernach unter Chloroformzusatz aufgetauten Materials oft sehr zweckmäßig (6).

Produktion der Enzyme im Organismus. Profermente oder Zymogene. Viele Enzyme, wie proteolytische, diastatische, invertierende Fermente, Oxydasen und Katalasen scheinen so allgemein vorzukommen, daß man dieselben als fast nie fehlende Bestandteile tierischen und pflanzlichen Protoplasmas betrachten kann. In anderen Fällen handelt es sich wieder durchaus nicht um verbreitete Zellbestandteile. Die Beschränkung der Maltosespaltung auf manche Rassen der Hefe zeigt deutlich, wie sehr hier biologische Anpassungen Einfluß nehmen können. Auch haben PFEFFER und KATZ (7), sowie PANTANELLI (8) für die Diastasebildung durch Schimmelpilze, sowie WENT (9) für Monilia gezeigt, daß die Enzymproduktion sehr deutlich regulatorisch vermindert und gesteigert werden kann. Nach Verfütterung von Inulin, Lichenin bei Kaninchen konnte TSCHERMAK (10) in analoger Weise die Bildung entsprechender Kohlenhydratenzyme im Darm beobachten, die sonst nie vorkommen. Hierbei ist jedoch stets der Mechanismus der Enzymsekretion, wie insbesonders aus den Arbeiten von PANTANELLI (11) hervorgeht, genau zu beachten. Zunächst ist sicherzustellen, inwiefern tatsächlich Enzymaustritt aus lebenden Zellen in Frage kommt, nachdem tote Zellen in der Regel reichlich Enzyme (Invertin, Diastase) in die Kulturflüssigkeit von Pilzen entleeren. Aus intakten lebenden Wurzelzellen treten Diastase und Peroxydase in der Regel nicht aus; hingegen geben Samen allgemein Diastase, selten auch proteolytisches Enzym ab (12). PANTANELLIS Studien über Invertinsekretion haben ferner gezeigt, daß ein Kolloidgehalt des Mediums, wie 2,5 % Gummi arabicum, Agar nicht nur die Invertinwirkung selbst hemmt, sondern auch die Enzymproduktion und Enzymsekretion herabsetzt. Leicht durch die Plasmahaut diffun-

---

1) LAMBERT, Compt. rend., *138*, 196 (1904) u. p. 1284. — 2) H. P. BARENDRECHT, Ztsch. physik. Chem., *49*, 456 (1904); *54*, 367 (1905). — 3) L. MICHAELIS, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *3*, I, 16 (1910). — 4) Hierzu ACHALME u. BRESSON, Compt. rend., *152*, 1420, 1621 (1911). W. M. BAYLISS, Journ. of Physiol., *36*, 221 (1908). — 5) S. P. SÖRENSEN, Biochem. Ztsch., *7*, 45 (1907). — 6) L. GUIGNARD, Compt. rend., *149*, 91 (1909). W. PALLADIN, Fortschritte d. naturwiss. Forschg., *1*, 253 (1910). — 7) W. PFEFFER, Ber. sächs. Ges. d. Wiss. (1896), p. 513. Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *I*, 506 (1897). J. KATZ, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 599 (1898). DUCLAUX, Mikrobiolog., *II*, 84. W. BENECKE, Lafars Handb. d. techn. Mykol., *I*, 363. — 8) E. PANTANELLI, Amali di Bot., *8*, 133 (1910). — 9) F. A. C. WENT, Jahrb. wiss. Botan., *36*, 611 (1901). — 10) A. v. TSCHERMAK, Biochem. Ztsch., *45*, 452 (1912). — 11) E. PANTANELLI, Annal. di botan., *8*, 133 (1910); *3*, 113 (1905); *5*, 229 (1907); Ebenda, 355. Rend. Accad. Linc. Roma (5), *15*, I, 377 (1906). — 12) F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Botan., *29*, 374 (1896). H. WOHLLEBE, Diss. (Leipzig 1911).

dierende Stoffe wie Alkohol, Glycerin fördern hingegen die Ausscheidung von Invertin bei Mucor. In den Versuchen EULERS über die Invertinbildung in Hefe ergab sich, daß Vorbehandlung des Materials mit Rohrzucker die Fermentbildung nicht mehr anregt als Behandlung mit Glucose. Im übrigen folgt die Enzymzunahme dem Gesetze unimolekularer Reaktionen (**1**). Da es sichergestellt ist, daß Enzyme auch sich selbst in ihrer eigenen Zersetzung katalysieren wie das Papayotin nach WURTZ (**2**), und sich manche Enzyme gegenseitig zerstören können (**3**), so dürfen wir auch Einrichtungen im Organismus erwarten (Antienzyme?), welche solche Vorgänge regeln bzw. zu verhindern vermögen. Unter Umständen können sich natürlich auch Fermentwirkungen unterstützen (**4**), wofür zahlreiche Fälle denkbar sind.

Über die Änderung des Enzymgehaltes bei Mikroben unter verschiedenen Lebensbedingungen, sowie über Variationen im Enzymgehalte wären noch Arbeiten von EULER (**5**) zu vergleichen.

Die Enzyme des Organismus sind gewiß nicht alle von Anbeginne der Entwicklung in der Eizelle enthalten, sondern entstehen im Laufe der Individualentwicklung auf „epigenetischem Wege" (**6**). Hier und da ist man bei der Untersuchung der Enzymreaktionen auf Stoffe gestoßen, welche bereits durch gelinde Einwirkungen, wie Behandlung mit verdünnter Essigsäure, leicht und rasch wirksame Enzyme bilden. Man hat solche Stoffe, die namentlich aus der Tierphysiologie bekannt sind, als Profermente oder Zymogene bezeichnet. HAMMARSTEN (**7**) fand ein Labzymogen, EBSTEIN und GRÜTZNER (**8**) ein Propepsin in der Magenschleimhaut. Ein Zymogen des Trypsin wurde durch HEIDENHAIN (**9**), ein Proptyalin durch GOLDSCHMIDT (**10**) bekannt. Nach LANGLEY (**11**) lassen sich Pepsin und Propepsin dadurch voneinander trennen, daß 0,5—1 % Na_2CO_3 das Pepsin rasch zerstört, hingegen das Proferment intakt läßt. Propepsin, mit welchem sich GLAESSNER (**12**) sodann näher beschäftigt hat, ist N-haltig, doch von fraglichem Eiweißcharakter; es wird leicht von verschiedenen Stoffen adsorbiert, zeigt keine wahrnehmbare Diosmose, wird von 0,1 % $HgCl_2$ und 1 % Phenol zerstört.

Von pflanzlichen Proenzymen ist die Existenz eines Protrypsin durch VINES (**13**) in Nepentheskannen und durch FRANKFURT (**14**) in Samen wahrscheinlich gemacht worden. GREEN (**15**) hat über Proinulase berichtet, und PANTANELLI (**16**) über Proinvertin bei Mucor. Letzteres ist auch in der Kulturflüssigkeit abgeschieden nachzuweisen.

Daß, wie DETMER (**17**) für Diastase fand, und wie es voraussichtlich auch bei anderen Enzymen sehr häufig der Fall sein dürfte, die Ferment-

---

1) H. EULER u. D. JOHANSON, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 388 (1912). — **2**) A. WURTZ, Compt. rend., *91*, 787. — **3**) A. WROBLEWSKI, B. BEDNARSKI u. M. WOJCZYNSKI, Hofmeisters Beitr., *1*, 289 (1901). Verdauung von Trypsin durch Pepsin wurde schon 1876 durch W. KÜHNE beobachtet. — **4**) J. E. ABELOUS, Rev. méd. mém. en l'honneur de Lépine (1911), p. 1. — **5**) H. EULER u. BETH AF UGGLAS, Ztsch. physiol. Chem., *70*, 279 (1910); Arkiv för Kemi, *3*, Nr. 34. — **6**) Vgl. A. HERLITZKA, Naturf. Ges. (1906), *2*, 2, 296; Zentr. Physiol. (1906), p. 775. — **7**) HAMMARSTEN, Maly Jahresber. Tierchem., *2*, 118 (1872). LÖRCHER, Pflüg. Arch., *69*, 141. — **8**) EBSTEIN u. GRÜTZNER, Pflüg. Arch., *8*, 122, 617 (1874). — **9**) HEIDENHAIN, Ebenda, *10*, 557 (1875). — **10**) GOLDSCHMIDT, Ztsch. physiol. Chem., *10*, 273 (1886). — **11**) J. N. LANGLEY, Journ. of Physiol., *3*, 246 (1881). — **12**) K. GLÄSSNER, Hofmeisters Beitr., *1*, 1 (1901). — **13**) S. VINES, Journ. Linn. Soc., *15*, 427 (1877); Ann. of Botan., *11* (1897). — **14**) S. FRANKFURT, Landw. Versuchsstat., *47*, 449 (1897). — **15**) FR. GREEN, Ann. of Botan., *7*, 121 (1893). — **16**) E. PANTANELLI, Atti Accad. Linc. (5), *15*, I, 587 (1906). — **17**) W. DETMER, Botan. Ztg. (1883), p. 601.

bildung von Sauerstoffgegenwart abhängig ist, dürfte wohl auf die Zymogenproduktion zu beziehen sein.

§ 7.
Immunreaktionen (1).

Es war in erster Linie das Studium der menschlichen und tierischen Infektionskrankheiten, welches die Aufmerksamkeit auf Stoffe und Reaktionen eigentümlicher Art lenkte, welche sich trotz der aufgefundenen wesentlichen Differenzen mit Fermenten noch immer am besten an die Darstellung der Enzyme und Enzymreaktionen anschließen lassen. Auch hier tritt allenthalben eine intensive Wirkung minimaler Stoffquantitäten vor Augen, es handelt sich hier wie dort in der Regel um thermolabile Substanzen kolloider Natur, sowie um das Merkmal der hochgradig spezialisierten Wirkung; auch das äußerliche Moment, daß man von den an den Immunreaktionen beteiligten Stoffen meist nur die Wirkung genau kennt, die stofflichen Eigenschaften hingegen bisher nicht oder höchst unzureichend feststellen konnte, stellt die Immunochemie an die Seite der Enzymologie.

Die Immunochemie ist längst aus jenem Stadium herausgetreten, in welchem sie das Studium der bacteriellen Infektionen als ihre Hauptaufgabe zu betrachten hatte. So wie das bacteriell infizierte Tier sich der Parasiten und der von jenen produzierten Stoffe dadurch erwehrt, daß es spezifisch wirksame Gegenstoffe, „Antikörper" besitzt oder infolge der Infektion erzeugt, so vermag der tierische Organismus auch vielfach auf die Einverleibung fremder Eiweißstoffe pflanzlicher oder tierischer Provenienz durch Reaktionen zu antworten, welche die Eliminierung jener Proteine zum Ziele haben. Die Immunreaktionen beziehen sich also allgemein auf die Ausschaltung körperfremder Stoffe, unter welchen Eiweißstoffe entschieden die erste Stelle einnehmen.

Man bezeichnet alle jene Substanzen, welche „Immunstoffe" im Körper erzeugen, als Antigene. Vom chemischen Standpunkte aus dürfen wir bei aller Vorsicht hinsichtlich der Beurteilung der Bacterientoxine als Proteinstoffe wohl noch immer sagen, daß bisher keine einzige nicht eiweißartige Verbindung bekannt geworden ist, welche zu den Antigenen gehört. Wenngleich die Immunreaktionen derzeit noch so gut wie ausschließlich auf dem Boden der Tierphysiologie und Pathologie liegen, so mehren sich die Anzeichen immer mehr, daß eine pflanzliche Immunochemie in naher Zeit in Ausbau begriffen sein wird. Da in der höheren Pflanze die Assimilation fertiger Eiweißkörper bei weitem nicht jene Rolle spielt wie im Tier, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn bisher vor allem die Bacterien mit ihren staunenswerten Stoffwechselanpassungen in der botanischen Immunochemie die Hauptrolle spielen und wir von den Immunreaktionen im Stoffwechsel höherer Pflanzen noch kaum etwas wissen. Daß auch im normalen Stoffwechsel sich Vorgänge abspielen dürften, welche sich mit den Immunreaktionen direkt vergleichen lassen, wird wohl gleichfalls als ein Resultat künftiger

---

1) Zur Orientierung auf diesem biologisch so bedeutsam gewordenen Gebiete dienen in erster Linie die Handbücher von R. Kraus u. C. Levaditi, Handb. d. Technik u. Methodik d. Immunforschung (Jena 1908 ff.). E. P. Pick in Kolle u. Wassermanns Handb. d. pathogen. Mikroorganism., 2. Aufl. (1912), *I*. W. Kruse, Allgem. Mikrobiologie (Leipzig 1910). Oppenheimer, Toxine u. Antitoxine (1904), ferner besonders Sv. Arrhenius, Ergebn. d. Physiol., *7*, 480 (1908). R. P. van Calcar, Progress. Botan., *I*, 533 (1907).

Forschungen schon heute vorauszusehen sein. Das darzustellende Gebiet umfaßt zunächst die Erscheinungen, welche sich bei bacteriellen Infektionen an Wirt und Parasiten abspielen, Phänomene, welche sich wesentlich unter dem Bilde einer Vergiftung mit bacteriellen Produkten darstellen. Man unterscheidet jedoch nach dem Übereinkommen in der Begriffsbestimmung „Infektion“ dadurch scharf von „Intoxikation“, daß bei Infektionen eine Quantitätszunahme des Virus im befallenen Organismus stattfindet. Wie BAIL (1) ausführt, hat man hinsichtlich der Immunität des befallenen Organismus wieder „Infektionsimmunität“ und „Krankheitsimmunität“ zu unterscheiden, je nachdem die Invasion der Infektionsträger mit Krankheitssymptomen und unter Bildung von Immunstoffen, oder ohne weitere Erscheinungen verläuft. Bei Krankheitsimmunität handelt es sich um ein einfaches Nebeneinanderleben des befallenen Organismus und der Eindringlinge (Parabiose); die Ansiedelung der letzteren wird zwar nicht verhindert, löst jedoch keine Erscheinungen aus. Zwischen den echten Saprophyten und den stark infektiösen Holoparasiten gibt es wieder Übergänge. Die Necroparasiten BAILS können wie die Erreger des Tetanus und Botulismus sehr heftige Vergiftungen erregen, ohne sich jedoch im Organismus erheblich zu vermehren; sie sind daher stark toxisch, aber wenig infektiös. Als Hemiparasiten mögen jene Mikroben bezeichnet werden, welche sich, um intensive Infektion zu erregen, sehr stark vermehren müssen; sie sind daher relativ wenig toxisch. Holoparasiten sind endlich jene, welche schon in geringer Zahl zur Ansiedelung gelangend heftige Erscheinungen erzeugen und sich rapid über den ganzen Organismus ausbreiten.

Die von allen diesen Mikroben produzierten Giftstoffe faßt man als Bacteriotoxine zusammen. Sie sind weit verschieden von denjenigen Stoffen, welche als Stoffwechselprodukte der Eiweißfäulnis erzeugenden Bacterien auftreten, meist basische Natur haben und toxisch wirken. Diese besonders von SELMI und BRIEGER (2) näher studierten Stoffe, wozu manche wohldefinierte Eiweißspaltungsprodukte, wie Cadaverin, Putrescin, und Abbauprodukte von Lecithinen, wie Cholin, Neurin, Muscarin gehören, kann man als „Ptomaine“ oder Fäulnisbasen in mikrobiologischem Sinne zusammenfassen.

Die Bacteriotoxine hingegen sind meist ausgeprägt thermolabil und haben die Natur von Antigenen. Ihre chemische Natur kennt man derzeit noch ebensowenig wie jene der Enzyme, an welche sie durch ihre Wirksamkeit in kleinster Menge erinnern. Daß es sich hier wie dort um typische Kolloide handelt, dürfte jedoch feststehen. So wie nicht alle Enzyme aus der lebenden Zelle abgegeben werden, und wir Endoenzyme und Sekretionsenzyme zu unterscheiden hatten, so haben auch viele Toxine ausgeprägt intracellulären Charakter und müssen nach diesem Merkmal mit PFEIFFER (3) als Endotoxine von den Sekretionstoxinen getrennt werden. So ist das Tetanotoxin leicht im Wasserextrakt zu erhalten, während Choleratoxin echten Endotoxincharakter besitzt. Der Bacillus typhi bildet sowohl ein Endotoxin als ein Sekretionstoxin (4).

---

1) O. BAIL, Folia serolog., *7*, 14 (1911). — 2) SELMI, Ber. Chem. Ges., *11* (1878). L. BRIEGER, Ztsch. physiol. Chem., *7*, 274 (1883); Berlin. klin. Wochschr. (1886), p. 281; (1887), p. 469. KRUSE, Allgem. Mikrobiologie, p. 809. — 3) R. PFEIFFER, Zentr. Bakt. I, *42*, Beiheft 1 (1909). — 4) R. ARIMA, Zentr. Bakt. I, *63*, 424 (1912).

Die Produktion von Toxinen unterliegt ebenso wie die Enzymproduktion regulatorischen Einflüssen im Stoffwechsel. Es ist bekannt, daß viele Infektionsträger, wie Choleravibrionen, Milzbrandbacillen, Staphylokokken, im Laufe der Kultur auf künstlichem Nährsubstrate ihre Virulenz abschwächen und gänzlich verlieren (**1**). Bei Staphylococcus pyogenes dürfte der Zuckergehalt des Nährbodens für den Verlust der Virulenz maßgebend sein (**2**). Andererseits gelang es, die Virulenz von Bac. coli durch Zusatz proteolytischer Enzyme und anderer Stoffe zu erhöhen (**3**). Daß die Bacteriotoxine nicht immer leicht von den Zelleibern zu trennen sind, hängt mit ihrem Endotoxincharakter zusammen. Doch genügt es in vielen Fällen, die Bacterienmassen mit wenig warmer Kochsalzlösung bei 60° zu digerieren, um nach Auszentrifugieren der Mikrobenzellen toxisch sehr wirksame und bacterienfreie Lösungen zu erhalten. Wenn die Abtrennung nur schwierig erfolgt, so ist man genötigt, das Bacterienmaterial energisch zu verreiben, um die Zellen zu zerschneiden, eventuell nach dem Vorgange von MACFADYEN und ROWLAND (**4**) die Bacterien erst durch flüssige Luft in eine steinhart gefrorene Masse zu verwandeln, welche sich dann sehr fein zerreiben läßt. Die Toxine werden wie die Enzyme durch Alkoholbehandlung oft merklich weniger wirksam gemacht. BRIEGER und BOER (**5**) haben deswegen Niederschlagen mit Zinksalzen und Aussalzen durch $(NH_4)_2SO_4$ bei ihrer Darstellung des Diphtherietoxins verwendet. BRIEGERS reinste Toxinpräparate gaben weder bei Tetanus- noch bei Diphtheriegift Eiweißreaktionen, so daß es zweifelhaft ist, ob man tatsächlich hier Proteide vor sich hat. Andere Angaben, wie jene HAYASHIS (**6**) bezüglich des Tetanotoxins, stehen jedoch hiermit im Widerspruch, und Trypsin soll Tetanusgift zerstören (**7**). Die kolloiden Eigenschaften der Bacteriotoxine sind noch kaum hinreichend erforscht worden. ARRHENIUS und MADSEN (**8**) versuchten durch Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit der Toxine Rückschlüsse auf deren Molekulargewichte zu ziehen, da die Diffusionsgeschwindigkeiten den Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten umgekehrt proportional sind. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Diphtherietoxins erwies sich als viel größer als jene des Antitoxins. Die Adsorption von Toxinen durch Tierkohle, Kaolin, Ton, $BaSO_4$ wurde durch L. JACQUÉ und E. ZUNZ (**9**) untersucht; Kieselgur adsorbierte Tetanotoxin nicht. Ultramikroskopische Untersuchungen sowie Versuche über Kataphorese stellte RÖMER (**10**) an Lösungen von Tetanotoxin und Diphtherietoxin an. Am meisten weiß man über die Wirkung höherer Temperaturen auf die Bacteriotoxine. Die gut bekannten Endotoxine aus Bacillus typhi, pestis und dysenteriae werden nach BESREDKA (**11**) bei 127°, 70° und 80° zerstört. Andere Toxine, wie jenes des Rauschbrandbacillus, scheinen noch empfindlicher gegen Erhitzen zu sein (**12**). In lufttrockenem Zustande werden

---

1) PASTEUR, CHAMBERLAND u. ROUX, Compt. rend., *92*, 429. — **2**) H. KAYSER, Ztsch. Hyg., *40*, 21 (1902). Nach PREISZ, Zentr. Bakt. I, *44*, 209 (1907), haben abgeschwächte Anthraxbacillen viel reichlichere Kapselbildung. Virulenzsteigerung: A. PETERSSON, Zentr. Physiol. (1906), p. 883. — **3**) F. GÁL, Ztsch. Immun.forsch. I, *14*, 685 (1912). — **4**) MACFADYEN u. ROWLAND, Proceed. Roy. Soc., *71*, 77, 351 (1903). — **5**) L. BRIEGER u. BOER, Deutsch. med. Woch.schr., (1896) Nr. 49. — **6**) H. HAYASHI, Chem. Zentr. (1901), *I*, p. 411; Arch. exp. Path. Pharm., *47*, 9 (1901). — **7**) CL. FERMI u. L. PERNOSSI, Zentr. Bakt. I, *15*, 303 (1894). N. SIEBER, Ztsch. physiol. Chem., *32*, 573 (1901); *36*, 244 (1902). — **8**) ARRHENIUS u. MADSEN, Biochem. Zentr., (1903) Ref. Nr. 479. — **9**) L. JACQUÉ u. E. ZUNZ. Arch. int. Physiol., *8*. 227 (1909). — **10**) P. RÖMER, Berlin. klin. Woch.schr., (1904) Nr. 9. — **11**) BESREDKA, Ann. Inst. Pasteur, *20*, 304 (1906). — **12**) Vgl. GRASSBERGER u. SCHATTENFROH, Das Rauschbrandgift (1904).

die Toxine ebenso wie die Enzyme durch hohe Temperaturen viel weniger geschädigt. Ultraviolette Bestrahlung mit der Heraeus-Quarzlampe inaktiviert Toxinlösungen in ansehnlichem Maße, wobei die Temperatur und der Sauerstoffzutritt nach CERNOVODEANU und HENRI (1) ohne Bedeutung sein sollen. Die bekannten photodynamischen Wirkungen fluorescierender Farbstoffe wurden auch hinsichtlich der Toxine festgestellt (2).

Die Wirksamkeit von Toxinlösungen übertrifft bei weitem die Wirkung anderer Gifte. Nach einer Zusammenstellung von KRUSE (3) tötet Tetanotoxin und Botulin noch das Hundert- bis Tausendmillionfache seines Gewichtes an Meerschweinchen, Diphtherietoxin noch das Ein- bis Dreimillionfache, während Pest-, Cholera- und andere Toxine schon etwa zehnmal weniger wirksam sind. Aktivierende Wirkungen sind mehrfach angegeben, so für Lipoide (Phosphatide) auf Tuberkulin (4).

Indem bezüglich der einzelnen Details hinsichtlich der Untersuchungen über Bacteriotoxine auf die einschlägigen Handbücher verwiesen wird, sei nur erwähnt, daß das zuerst erforschte Toxin jenes der LOEFFLERschen Diphtheriebacillen gewesen ist (5), welches ROUX und YERSIN (6) und besonders BRIEGER (7) mit seinen Mitarbeitern C. FRÄNKEL, BOER u. a. gründlich studiert haben. Das Tetanotoxin des Bacillus tetani, das Botulin (Wurstgift), die Toxine aus Rauschbrand, Cholera, Typhus, Ruhr, Pest, Milzbrand, ferner aus Pneumocokken, Streptocokken, Staphylocokken, Gonocokken, Influenza-, Tuberkulose- und anderen pathogenen Mikroben sind sehr ungleichmäßig, zum Teil erst sehr unvollkommen erforscht. Diese Toxine werden auch auf eiweißfreiem Substrate hervorgebracht, wie dies LÖWENSTEIN und PICK (8) für das Tuberkulin gezeigt haben; das von diesen Forschern erhaltene Tuberkulin war angeblich thermostabil, dialysierbar, gab in saurer Lösung Alkaloidreaktionen und wurde durch Behandlung mit Pepsin-HCl oder Trypsinsoda zerstört. Von Interesse sind die von MORGENROTH (9) und DOERR (10) gemachten Angaben, wonach Behandlung mit verdünnter Säure eine vorübergehende Verringerung der Wirksamkeit von Toxinen erzeugt, die nach DOERR übrigens durch Neutralisation mit Alkali ohne weiteres aufgehoben wird. Diese Erscheinungen sind noch nicht aufgeklärt. Nach WALBUM (11) soll bei Toxinbildung durch Bacterien ein „Prolysin“ ausgeschieden werden, welches durch peptonartige Stoffe aktiviert wird; um zymogenartige Stoffe soll es sich aber hierbei nicht handeln. Bemerkt sei, daß es auch ein echtes Protozoentoxin bei Sarcosporidium aus Schafen gibt (12).

Viele pathogene Bacterien erzeugen in ihrer Kulturflüssigkeit Substanzen, welche rote Blutzellen energisch angreifen, so daß das Hämo-

1) P. CERNOVODEANU u. V. HENRI, Compt. rend., *149*, 365, 729 (1909). R. DOERR u. J. MOLDOVAN, Wien. klin. Woch.schr., *24*, 555 (1911). V. BARONI u. JONESCO-MIHAIESTI, C. r. Soc. Biol., *68*, 393 (1910). W. M. SCOTT, Journ. of Pathol. and Bact., *16*, 148 (1911). — 2) S. FLEXNER u. H. NOGUCHI, Journ. Exp. Med., *8*, 1 (1906). A. JODLBAUER u. H. v. TAPPEINER, Arch. klin. Med., *85*, 399 (1905). — 3) KRUSE, Allgem. Mikrobiologie (1910), p. 860. — 4) H. J. BING u. ELLERMANN, Biochem. Ztsch., *42*, 289 (1912). — 5) LOEFFLER, Deutsch. med. Woch.schr. (1890), p. 109. — 6) ROUX u. YERSIN, Ann. Inst. Pasteur (1888) p. 629; (1889) p. 273. — 7) L. BRIEGER u. C. FRÄNKEL, Berlin. klin. Woch.schr. (1890), Nr. 11. BRIEGER u. G. COHN, Ztsch. Hyg., *15*, 1 (1893). BRIEGER, Ebenda, *19*, 101 (1893). BRIEGER u. BOER, Deutsch. med. Woch.schr. (1896), Nr. 49. — 8) E. LÖWENSTEIN u. E. P. PICK, Biochem. Ztsch., *31*, 142 (1911). — 9) J. MORGENROTH, Ebenda, *1*, 354 (1906); *2*, 383 (1907). — 10) R. DOERR, Ebenda, *7*, 128 (1908). — 11) L. E. WALBUM, Ztsch. Immun.forsch. 1, *3*, 70 (1909). — 12) E. TEICHMANN u. BRAUN, Arch. Protistenkunde, *22*, 351 (1911). M. KNEBEL, Zentr. Bakt. I, *66*, 523 (1912). Bacteriotoxine im Boden: GREIG-SMITH, Zentr. Bakt. 2, *34*, 224 (1912).

globin aus denselben austritt und das Blut „lackfarbig" wird. Diese Erscheinung nennt man Hämolyse und die wirksamen Stoffe Bacterio-Hämolysine. Seit Ehrlich (1) zuerst die Hämolyse durch das Tetanolysin näher studierte, hat man immer mehr erkannt, daß toxische und hämolytische Wirkungen bei Bacterienkulturen durchaus nicht quantitativ parallel gehen, daß die Unwirksamkeit durch steigende Temperatur für das toxische und das hämolytische Agens nicht bei Erreichung derselben Temperaturgrade eintritt, und daß endlich auch die Immunisierungsphänomene den Schluß nahe legen, daß die Toxine und Hämolysine verschiedene Substanzen sind. So ist auch das Pyocyanolysin nach Weingeroff (2) nicht mit dem Giftstoff dieses Spaltpilzes identisch, und das gleiche gilt von Staphylocokken- und Cholera-Toxinen und -Hämolysinen (3). Die Hämolyse hat als Reaktion, welche in vitro genau quantitativ verfolgt werden kann, für die theoretische Immunochemie große Bedeutung erlangt. Als Reagens verwendet man am besten eine 5 %ige Aufschwemmung von Kaninchenblutzellen in 0,85 %igem NaCl. Nicht alle Blutarten werden mit gleicher Leichtigkeit angegriffen. Die colorimetrische Bestimmung des ausgetretenen Farbstoffes geschieht mit Hilfe des Hämometers von Fleischl (4). Bemerkt sei, daß eine Wirkung der Hämolysine im Tierleibe prämortal nur ausnahmsweise (bei schweren Anthrax- oder Staphylocokkeninfektionen) beobachtet wird. Die Hämolysine sind in der Regel gegen höhere Temperatur bedeutend empfindlicher als die eigentlichen Toxine. Nach Landsteiner und Rauchenbichler (5) soll zunächst keine Zerstörung beim Erwärmen von Staphylolysin erfolgen, sondern die Bildung einer unwirksamen Modifikation.

Die moderne Immunitätslehre hat noch weitere Stoffgruppen unterschieden, welche im Kampfe der eingedrungenen pathogenen Bacterien mit dem infizierten Organismus eine wichtige Rolle spielen. So bezeichnet man nach Kruse und nach Bail (6) und seinen Mitarbeitern als Aggressine Stoffe, welche, ohne selbst toxisch zu sein, die Bacterien vor der Vernichtung durch den Organismus schützen und auf diese Weise die infektiöse Wirkung unterstützen. Auch diese Substanzen wirken spezifisch und sind thermolabil. Die Bacterien ihrerseits hingegen werden von Substanzen in bestimmter Weise angegriffen, welche sie so verändern, daß sie von den polynucleären Leukocyten, den Phagocyten Metschnikoffs leichter aufgenommen werden. Diese gleichfalls spezifischen Stoffe werden von Neu-

---

1) Ehrlich, Berlin. klin. Woch.schr. (1898), Nr. 12. Literatur: L. Aschoff, Ztsch. allgem. Physiol., *1*, 142 (1902). H. Sachs, Die Hämolysine (Wiesbaden 1905). Kruse, Mikrobiologie, p. 994 (1910). — 2) L. Weingeroff, Zentr. Bakt. 1, *29*, 777. — 3) Huntemüller, Ztsch. Hyg., *68*, 221 (1911), behauptet Identität von Choleratoxin und Lysin. Proteushämolysin: E. Glaser u. J. Hachla, Ztsch. Immun.forsch. I, *11*, 310 (1911). Staphylolysin: L. Maldagne, Arch. int. Pharmacodyn., *18*, 409 (1909). Vibriolysin: M. Arinkin, Biochem. Ztsch., *6*, 226 (1907). — 4) Methodisches zur Hämolyse: L. Michaelis, Abderhaldens Handb. d. biochem. Untersuch.meth., *3*, II, 1191 (1910). H. Führer, Ebenda, *5*, 24 (1911). — 5) K. Landsteiner u. R. v. Rauchenbichler, Ztsch. Immun.forsch. I, *1*, 439 (1909). — 6) O. Bail, Arch. Hyg., *52*, 272 (1905); Zentr. Bakt. I, *36*, Nr. 2, *40*, *42*; Wien. klin. Woch.schr. (1906), p. 235. G. Salus, Arch. Hyg., *55*, 335 (1906). E. Weil, Deutsch. med. Woch.schr. (1906), p. 382. C. Titze, Ztsch. Infektionskrankh. (1906), *1*, 233. Th. Bürgers u. Kruse, Naturforsch. Ges. (1908), *II*, 2, 563. Kruse, Mikrobiologie, p. 1023 (1910). Keimtötende Stoffe der Leukocyten: R. Schneider, Arch. Hyg., *75*, 167 (1912).

FELD und RIMPAU (**1**) als Bacteriotropine, von WRIGHT (**2**) und seinen Mitarbeitern als Opsonine zusammengefaßt. Ob diese Stoffe Beziehungen zu den später zu erwähnenden Agglutininen haben, wie manche Forscher behauptet haben (**3**), muß noch dahingestellt bleiben.

Schließlich wurde seitens mehrerer Forscher (EIJKMAN, CONRADI, RAHN (**4**) die Ansicht vertreten, daß Bacterien in ihrer Kulturflüssigkeit eigenartige kolloide und thermolabile Hemmungsstoffe von artspezifischer Wirkung produzieren, für welche CONRADI den Namen Autotoxine vorschlug. Nach allen vorliegenden Untersuchungen hierüber sind diese Hemmungsstoffe sehr problematischer Natur.

Den höheren Pflanzen fehlen toxische Antigene, die man hier als Phytotoxine zusammenfassen kann, als vereinzelte Vorkommnisse ebensowenig wie den höheren Tieren, wo man bekanntlich noch bis zu den Reptilien hinauf Produktion solcher Substanzen findet. Unter den Pilzen hat man zunächst Aspergillus fumigatus (und flavescens) in Verdacht durch sein Wachstum und seine Toxinproduktion in verdorbenem Maismehl die Pellagrakrankheit zu verursachen (**5**). Über die hier in Betracht kommenden Giftstoffe ist jedoch noch kaum etwas sicheres bekannt geworden. REED (**6**) hält es für möglich, daß Diplodia-Arten in der Ätiologie der Pellagra eine analoge Rolle spielen. Bessere Kenntnis besitzt man über die toxinartigen Stoffe der giftigen Amanita-Arten. Amanita phalloides enthält nach KOBERT, FORD und RABE (**7**) ein typisches thermolabiles Hämolysin, das Phallin. Hinsichtlich eines zweiten in Amanita phalloides enthaltenen Giftstoffes wird angegeben, daß er glucosidisch und thermostabil sei; RABES Meinung, daß es sich um ein muscarinartiges Alkaloid handle, ist wahrscheinlicher als die Meinung FORDS, daß man es mit einem Antigen zu tun habe. Amanita mappa, rubescens u. a. sind gleichfalls hämolysinhaltig, und ähnliches dürfte auch für A. muscaria gelten, wo HARMSEN (**8**) ein thermolabiles Pilz-

---

1) F. NEUFELD u. W. RIMPAU, Ztsch. Hyg., *51*, 283 (1905). — **2**) A. E. WRIGHT u. DOUGLAS, Proceed. Roy. Soc. Lond. (1903). S. HATA, Arch. Hyg., *61*, 81 (1908). WRIGHT u. S. T. REID, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *77*, 211 (1906). W. FORNET, Naturforsch. Ges. (1907), *II*, (2), 516. E. CENTANNI, Ztsch. physiol. Chem., *55*, 140 (1908). W. ROSENTHAL, Weichardts Jahresber. Immun.forsch., *2*, 45 (1908). SAUERBECK, in Lubarsch-Ostertags Ergebn. *I*, 690 (1906). — **3**) R. GREIG-SMITH, Biochem. Zentr., *5*, 950 (1906). — **4**) C. EIJKMAN, Zentr. Bakt. I, *37*, 436 (1904); *41*, III/IV (1906). H. CONRADI u. O. KURPJUWEIT, München. med. Woch.schr., *52*, 1761 (1905). MANTEUFEL, Berlin. klin. Woch.schr., *43*, 313. O. RAHN, Bact. Zentr. II, *16*, 417 (1906). F. PASSINI, Wien. klin. Woch.schr. (1906), Nr. 21. — **5**) CENI u. BESTE, Zentr. allgem. Pathol., Nr. 23 (1902). E. BODIN u. L. GAUTIER, Ann. Inst. Pasteur, *20*, 209 (1906). C. RAVENNA u. G. PIGHINI, Atti Acc. Linc. Roma (5), 19, *II*, 312 (1910). M. OTTO, Ztsch. klin. Med., *59*, 322 (1906). BODIN u. LENORMAND, Ann. Inst. Pasteur. (1912), *26*, 371. Zur interessanten Ätiologie der als Beri-Beri bezeichneten Polyneuritis, die früher auf Toxine aus verdorbenem Reis bezogen wurde: U. SUZUKI, SHIMAMURA u. ODAKE, Biochem. Ztsch., *43*, 89 (1912). — **6**) H. S. REED, New York. med. Journ. (22. Jan. 1910). Der von FERNBACH, Compt. rend., *149*, 437 (1909), aus Hefe isolierte flüchtige Giftstoff hat mit Toxinen sicher nichts zu tun. — **7**) R. KOBERT, Chem. Zentr. (1892), *II*, p. 929; (1899) *II*, p. 781; Botan. Zentr., *120*, 477 (1912). J. J. ABEL u. W. W. FORD, Journ. Biol. Chem., *2*, 273 (1907); Arch. exp. Path. Pharm., Schmiedebergbd., p. 8 (1908). H. SCHLESINGER u. FORD, Journ. Biol. Chem., *3*, 279 (1907). FORD, Journ. Infect. Dis., *3*, 191 (1906); Journ. Exp. Med., *8*, 437 (1906); Journ. Pharm. and exp. Ther., *2*, 285 (1911). FERRY, Botan. Zentr., *119*, 18 (1912). FR. RABE, Ztsch. exp. Path. Ther., *9*, 352 (1911). M. RADAIS u. A. SARTORY, Compt. rend., *153*, 1527 (1911); *155*, 180 (1912). J. PARISOT u. VERNIER, Ebenda, 620 (1912). — **8**) E. HARMSEN, Arch. exp. Path. Pharm., *50*, 361 (1903).

toxin neben Muscarin nachwies. Sehr fraglich sind die aus Boletus-Arten angegebenen Giftstoffe (**1**).

Die in einigen Gruppen der Phanerogamen häufig vorkommenden Brennhaare (Urticaceae, Loasaceae) dürften ihre Wirkung nicht nur der in ihnen enthaltenen Ameisensäure verdanken. Wenigstens fand HABERLANDT (**2**) das Nesselgift durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung fällbar und durch kurzes Kochen zerstörbar. Der Ameisensäuregehalt von Laportea gigas, einer tropischen Verwandten unserer Nessel, ist nach PETRI (**3**) bedeutend größer als bei Urtica. Die Loasa-Haare führen nach TASSI (**4**) Essigsäure, jene von Girardinia palmata nach HOOPER (**5**) Ameisensäure. PERRET (**6**) gibt an, daß Lamium ebenso wie Urtica toxinhaltig sei. Die besterforschten Phytotoxine finden sich in den Samen der Euphorbiaceen, Leguminosen und weniger anderer Blütenpflanzengruppen. Die intensiv wirksame Substanz der „Jequiritysamen" von Abrus precatorius wurde zuerst von MARTIN (**7**) als giftiges Proteid angesprochen. Doch ist auch hier durch neuere Untersuchungen [HAUSMANN (**8**)] Zweifel an der Eiweißnatur dieses Giftstoffes erhoben worden. Durch eine kombinierte Trypsinaussalzungsmethode wurden Präparate erhalten, welche bei unveränderter Giftigkeit keine Biuretreaktion zeigten. Das Phasin, welches in verschiedenen Leguminosensamen durch KOBERT und WIENHAUS (**9**) aufgefunden wurde (Phaseolus, Pisum, Vicia) ist die Ursache der zuerst durch LANDSTEINER und RAUBITSCHEK (**10**) sichergestellten hämagglutinierenden Wirkung der Extrakte aus diesen Samen. Eiweißfreie Phasinpräparate konnten nicht erhalten werden; die toxischen Wirkungen sind hier nur gering. Aus der Rinde der Robinia Pseudacacia stellte POWER (**11**) sein „Robin" her, welches er als Nucleoproteid von toxischen Eigenschaften betrachtete. Das erstbekannt gewordene Phytotoxin war wohl das Ricin aus den Samen von Ricinus communis, welches KOBERT und STILLMARK (**12**) 1888 darstellten als ein in 10%igem NaCl lösliches toxisches Proteid von Albumosencharakter. An die Entdeckung des Ricin knüpfen sich wichtige Arbeiten von EHRLICH (**13**) über das Zustandekommen der Immunität von Tieren nach Vorbehandlung mit Ricin gegen dieses Gift. JACOBY (**14**) zog hierauf die Proteinnatur des Ricin in Zweifel, doch ist es in sorgfältigen präparativen Arbeiten von OSBORNE (**15**) und seinen Schülern nicht gelungen, das Ricin von einer sehr wirksamen koagulablen Albuminfraktion abzutrennen. Die spezifischen Immunreaktionen mit Abrin und Ricin haben in den Versuchen EHRLICHS mit vollster Sicherheit die Verschiedenheit dieser

---

1) DUPETIT, Chem. Zentr. (1889), *I*, p. 695. F. UTZ, Apothek.-Ztg., *20*, 993 (1906). Lactaria torminosa: S. KAWAMURA, Botan. Mag. Tokyo, *25*, 104 (1911). — **2**) G. HABERLANDT, Sitz.ber. Wien. Ak., *93* (1886). E. GIUSTINIANI, Gaz. chim. ital., *26*, I, 1 (1896). — **3**) J. M. PETRI, Botan. Zentr., *104*, 151 (1907). — **4**) F. TASSI, Just, botan. Jahresber. (1886), *1*, 220. — **5**) D. HOOPER, Pharm. Journ., *17*, 322 (1887). — **6**) A. H. PERRET, C. r. Soc. Biol., *59*, 602 (1905). — **7**) S. MARTIN, Proceed. Roy. Soc., *42*, 331 (1887); *46*, 100 (1889). — **8**) W. HAUSMANN, Hofmeisters Beitr., *2*, 134 (1902). — **9**) R. KOBERT, Landw. Versuchsstat., *71*, 257 (1909). O. WIENHAUS, Biochem. Ztsch., *18*, 228 (1909). — **10**) LANDSTEINER u. RAUBITSCHEK, Bact. Zentr., *45*, VII (1908). E. C. SCHNEIDER, Journ. of Biol. Chem., *11*, 47 (1912). — **11**) FR. B. POWER, Pharm. Journ. (1901), p. 258. C. LAU, Diss. (Rostock 1901). — **12**) H. STILLMARK, Chem. Zentr. (1889), *II*, 978. OSBORNE u. MENDEL, Amer. Journ. Physiol., *10*, 36 (1903). — **13**) EHRLICH, Deutsch. med. Wochschr. (1891), Nr. 44. — **14**) M. JACOBY, Hofmeisters Beitr., *1*, 51 (1902); *2*, 535 (1902); Biochem. Ztsch., *39*, 73 (1912). — **15**) THO. B. OSBORNE, L. B. MENDEL u. J. F. HARRIS, Amer. Journ. Physiol., *14*, 259 (1905). C. W. FIELD, Journ. exp. Med., *12*, 551 (1910).

beiden Phytotoxine ergeben. Andere Euphorbiaceentoxine sind das Curcin aus den Samen der Jatropha Curcas (**1**); das Crotin aus den sehr giftigen Samen von Croton Eluteria, welches ELFSTRAND (**2**) als Proteid erkannte; das Crepitin von Hura crepitans nach RICHET (**3**), sowie ein im Euphorbiamilchsaft vorkommendes Hämagglutinin (**4**). Echte Phytotoxine enthalten endlich nach GRESHOFF (**5**) die javanischen Urticaceen Artocarpus venenosa, Ficus Edelfeldtii und Streblus mauritianus. v. EISLER und PORTHEIM (**6**) haben sodann nachgewiesen, daß die Samen verschiedener Datura-Arten Stoffe von hämagglutinierender Wirkung enthalten.

An Toxine hat man sodann hinsichtlich der Ätiologie der merkwürdigen infektiösen Blattfleckenkrankheit der Tabakpflanzen gedacht, bei welcher der Gewebesaft der bleichen Blattstellen, angeblich ohne Mikroben zu enthalten, sicher Wirkung auf gesunde Blattstellen entfaltet (**7**). Das Virus dieser sog. „Mosaikkrankheit" ist leider noch nicht näher bekannt geworden. Die „Mosaikkrankheit" der Tomaten ist hingegen anscheinend nicht infektiös (**8**). DUNBAR und KAMMANN (**9**) sind der Anschauung, daß das „Heufieber" (Heuschnupfen) durch ein in Gramineenpollen und Convallariapollen vorhandenes Phytotoxin erzeugt werde. Ebenso ist der in den Vereinigten Staaten verbreitete Herbstkatarrh durch Pollen spät blühender Compositen (Solidago, Ambrosia) bedingt. Jedoch neigt man auf anderer Seite der Ansicht zu, daß nicht so die toxischen Eigenschaften der Pollenproteide hierfür ätiologisch in Betracht kommen, wie die Überempfindlichkeit („Anaphylaxie") bestimmter Individuen gegen die resorbierten Pflanzenpollenstoffe (**10**).

LAURENT (**11**) sammelte bezüglich Viscum eine Reihe von Erfahrungen, welche ihn zu dem Schlusse bewegen, daß besonders die Keimlinge der Mistel ein Toxin erzeugen, welches die Rindenparenchymzellen der Wirtspflanze abtötet.

Ein weiteres Gebiet der Immunoreaktionen umfassen die Erscheinungen der Agglutination. KOBERT hat darauf aufmerksam gemacht, wie stark eine Reihe von Phytotoxinen (Ricin, Abrin, Phasin u. a.) auf Suspensionen von roten Blutzellen wirken. Die Erythrocyten werden in kleinere oder größere Flocken schon auf Zusatz sehr verdünnter Ricinlösungen zusammengeballt und setzen sich rasch ab. Nach MICHAELIS und STEINDORFF (**12**) agglutiniert Ricin übrigens ohne Spezifität verschiedene Organzellsuspensionen; es wirkt jedoch anderen Erfahrungen

---

1) A. SIEGEL, Diss. (Dorpat 1893). TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *16*, 176 (1906). — **2**) M. ELFSTRAND, Chem. Zentr. (1897), *I*, 936. R. KOBERT, Apoth.-Ztg. (1900), p. 559. — **3**) CH. RICHET, Ann. Inst. Pasteur, *23*, 745 (1909). — **4**) M. v. EISLER u. L. v. PORTHEIM, Zentr. Bakt. I, *66*, 309 (1912). — **5**) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — **6**) M. v. EISLER u. L. v. PORTHEIM, Ber. Botan. Ges., *29*, 419 (1911); Ztsch. Immun.forsch., *1*, 151 (1908). — **7**) Vgl. F. W. T. HUNGER, Ztsch. f. Pflanzenkrankh., *15*, 257 (1905); Ber. Botan. Ges., *23*, 415 (1905). J. A. LODEWIJKS, Rec. trav. bot. Néerl., *7*, 107, 208 (1910). — **8**) J. WESTERDIJK, Bact. Zentr. II, *29*, 127 (1910). Infektiöse Panachure: E. BAUR, Berlin. Ak. (1906), p. 11. — **9**) DUNBAR, Berlin. klin. Wochschr. (1903), Nr. 24. KAMMANN, Hofmeisters Beitr., *5*, 346 (1904); Berlin. klin. Woch.schr. (1906), p. 873. A. LUEBBERT, Amer. Journ. Pharm., *77*, 328 (1905). O. KAMMANN, Biochem. Ztsch., *46*, 151 (1912); Ztsch. Immun.forsch. I, *14*, 646 (1912). — **10**) A. WOLFF-EISNER, Das Heufieber (München 1906). — **11**) E. LAURENT, Compt. rend., *133*, 959 (1901). — **12**) L. MICHAELIS u. K. STEINDORFF, Biochem. Ztsch., *2*, 43 (1906). Über Phyto-Agglutinine vgl. noch F. ASSMANN, Pflüg. Arch., *137*, 489 (1911). LENZE, Diss. (Gießen 1909). L. B. MENDEL, Arch. di Fisiol., *7*, 168 (1909). O. WIENHAUS, Diss. (Rostock 1909). R. KOBERT, Landw. Versuchsstat., *71*, 257 (1909). L. v. LIEBERMANN, Arch. Hyg., *62*, 277 (1908).

zufolge auf Hefesuspensionen nicht ein. VAN LAER (1) hat gezeigt, daß man Hefesuspensionen einfach durch Boraxlösung agglutinieren kann, und verschiedene andere Salze sind gleichfalls wirksam. Überhaupt erinnern die Agglutinationserscheinungen äußerlich ungemein an kolloide Ausflockungen von Suspensionen. Bei den an Bacterien zu beobachtenden Agglutinationen tritt jedoch sofort das augenfällige Merkmal der spezifischen Wirkung hervor, wie es für Immunoreaktionen charakteristisch ist. Seit den Arbeiten von GRUBER (2) weiß man, daß Typhusbacillen und Choleravibrionen durch das Serum von Tieren, welche mit solchen Mikroben vorbehandelt wurden, spezifisch ausgeflockt werden. Diese Reaktion ist so scharf, daß sie seither in der Diagnostik des Typhus eine hohe Bedeutung gewonnen hat; denn nur Typhusimmunserum wirkt auf den Bac. typhi flockend, und auf keine andere Mikrobe. Hier wirkt also ein bacterieller Stoff als Antigen (Agglutinogen) und das Agglutinin des Serums ist ein spezifischer Antikörper. Zur Technik der wichtigen Methodik der Hämagglutination und Bacterioagglutination sei auf die Arbeiten von FÜHNER und WOITHÈ (3) verwiesen. Umgekehrt können Bacterien jedoch auch Agglutinine produzieren, welche Blutzellen ausflocken (4). Nach den übereinstimmenden Angaben der Forscher sind die Bacterioagglutinine thermolabile Substanzen. Der Zerfall derselben mit ansteigender Temperatur entspricht dem Verlaufe unimolekularer Reaktionen (5). Gegen ultraviolette Bestrahlung erwiesen sich die Agglutinine resistenter als die Bacterien selbst (6). Durch Kollodiummembranen findet Filtration statt (7).

BEIJERINCK (8) hat gefunden, daß manche Hefen (Sacch. curvatus) bei Anwesenheit von Milchsäurebacterien flockig ausfallen. Die Ursache dieser „symbiontischen Agglutination" ist noch nicht klargestellt.

Erwähnt sei noch, daß BERNARD (9) die Ballungen der Pilzfäden in Wurzelrindenzellen bei endotropher Mycorrhiza mit Agglutinationserscheinungen vergleichen wollte.

Die letzte Gruppe der Immunoreaktionen betrifft schließlich die spezifische gegenseitige Ausfällung von arteigenen Eiweißkörpern, Erscheinungen, die man als Präcipitinreaktionen zusammenfaßt. Dieselben stehen den Agglutininreaktionen offenbar nahe, beziehen sich jedoch nicht auf die Zellen selbst, sondern auf gelöste Proteide. Es hat zunächst R. KRAUS (10) das Augenmerk darauf gelenkt, daß bacterienfreie Filtrate von Typhus- und Cholerakulturen durch die betreffenden Immunsera in scharf spezifischer Weise gefällt werden. Zweifellos haben wir wieder eine typische Immunreaktion vor uns. Das von den Bacterien produzierte Antigen, hier Präcipitogen genannt, ist bei Typhusbacillen bestimmt vom Typhoagglutinogen verschieden. E. PICK (11) konnte an dem Typhuspräcipitogen keine Eiweißreaktionen nachweisen. In der Präcipitinreaktion

---

1) H. VAN LAER, Bull. Soc. Chim. Belg., *19*, 31 (1905); *20*, 277 (1906). H. KUFFERATH, Bull. Soc. Roy. Bot. Belge, *45*, 392 (1909). — 2) M. GRUBER u. DURHAM, München. med. Woch.schr. (1896), p. 285; (1899), p. 1329; Zentr. Bakt. I, *19*, 579 (1896). — 3) H. FÜHNER, Abderhaldens Handb. d. biochem. Untersuch.meth., *5*, 28 (1911). C. WOITHE, Naturf. Ges. (1909), *II*, (2), 294. — 4) G. GUYOT, Zentr. Bakt. I, *47*, 640 (1908). Y. FUKUHARA, Ztsch. Immun.forsch. I, *2*, 313 (1909). — 5) TH. MADSEN u. O. STRENG, Ztsch. physik. Chem., *70*, II. Arrhenius-Bd., p. 263 (1910). — 6) H. STASSANO u. L. LEMATTE, Compt. rend., *152*, 623 (1911). — 7) FROUIN, C. r. Soc. Biol., *67*, 814 (1909). — 8) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. II, *20*, 641 (1908). — 9) N. BERNARD, Bull. Inst. Pasteur, *7*, 369 (1909). — 10) R. KRAUS, Wien. klin. Woch.schr. (1897), Nr. 16. — 11) E. PICK, Hofmeisters Beitr., *1*, 371, 464 (1902).

können jedoch nicht nur Eiweißstoffe pathogener Mikroben, sondern anscheinend beliebige andere tierische und pflanzliche Proteide als Antigene fungieren, vorausgesetzt, daß sie dem zu immunisierenden Organismus artfremd sind. Dadurch ist die Präcipitinreaktion zur Erkennung und zur Unterscheidung arteigener und körperfremder Proteinstoffe von hoher Bedeutung geworden. BORDET (**1**) hat zuerst gefunden, daß im Blute von Kaninchen nach intravenöser Darreichung von Ziegenmilch sich ein Stoff bildet, welcher Ziegenmilch in vitro fällt. In der Hand von WASSERMANN, MYERS, UHLENHUTH, MICHAELIS, FRIEDENTHAL und anderer Forscher (**2**) ist die Präcipitinreaktion als scharfes diagnostisches Hilfsmittel in der Blutuntersuchung und zu anderen physiologischen Zwecken ausgebildet worden. Nur gegen die eigenen Körpereiweißstoffe bilden die Tiere keine Präcipitine. Bei nahe systematisch verwandten Formen werden die Fällungen schwach ausgebildet, und sie treten intensiv auf, sobald die systematische Stellung eine entferntere ist. Daß man auch pflanzliche Proteide auf diesem Wege differenzieren kann, wurde mehrfach gezeigt. MAGNUS und FRIEDENTHAL (**3**) haben speziell für Gramineeneiweiß die Präcipitinmethode erfolgreich zur Artdifferenzierung benützt, und WELLS und OSBORNE (**4**) konnten zeigen, daß das Legumin von Pisum und Vicia, das Vicilin aus denselben beiden Pflanzen, das Gliadin von Weizen und Roggen, das Vignin und Legumin aus Vicia sich vollständig serospezifisch verhalten.

Die Reaktion gelingt am schärfsten, wenn man das Immunserum auf die zu prüfende Eiweißlösung vorsichtig schichtet und einige Zeit ruhig stehen läßt (**5**). Aus dem reichen experimentellen Material, das bereits gesammelt vorliegt, wäre hervorzuheben, daß bei gleichzeitiger Einverleibung mehrerer Eiweißstoffe ein polyvalentes Serum entsteht, welches auf alle applizierten Antigene fällend wirksam ist (**6**). Einer näheren Erforschung bedarf noch die Beobachtung von PORTHEIM (**7**), wonach in wässerigen Extrakten verschiedener Pflanzenorgane Trübungen entstehen, wenn man etwas Alkoholextrakt aus Blättern derselben Art zusetzt; diese Trübungen sollen bei Zusatz von artfremdem Blätterextrakt nicht entstehen. Es ist kaum wahrscheinlich, daß diese Reaktion mit den Präcipitinoreaktionen irgendwie zusammenhängt.

Soweit bekannt, kann man die auf Bacterien spezifisch wirksamen Präcipitine aus dem Serum mit den Globulinfraktionen ausfällen (**8**), womit natürlich noch nichts über deren chemische Zugehörigkeit ausgesagt wird. Die Präcipitine und ihre Antigene sind wohl stets thermolabile Substanzen, nach SCHMIDT (**9**) jedoch die Präcipitine selbst deutlich emp-

---

1) BORDET, Ann. Inst. Pasteur, *13*, 240 (1899). — **2**) WASSERMANN u. SCHÜTZE, Ztsch. Hyg., *36* (1901). MYERS, Zentr. Bakt. I, *28*, 237 (1900). P. UHLENHUTH, Deutsch. med. Wochschr. (1900), p. 734; Naturf. Ges. (1905), *II* (2), 461; Deutsch. med. Woch.schr., *31*, 1673 (1905). L. ZUPNIK, Ztsch. Hyg., *49*, 447 (1905), — **3**) W. MAGNUS u. H. FRIEDENTHAL, Ztsch. Immun.forsch. I, *4*, 505 (1910). Ber. Botan. Ges., *24*, 601 (1906); *25*, 242, 337 (1907); *26a*, 532 (1908). Landw. Jahrb., *38*, Erg.-Bd. *V*, 207 (1909). L. KR. RELANDER, Zentr. Bakt. II, *20*, 518 (1908). M. WILENKO, Ztsch. Immun.forsch. I, *5*, 91 (1910). — **4**) H. G. WELLS u. TH. B. OSIBORNE, Journ. Infect. Diseas., *8*, 66 (1911). B. GALLI-VALERIO u. BORNAND, Ztsch. Immun.forsch. I, *15*, 229 (1912), für Compositen-Proteine. — **5**) Methodisches be-L. MICHAELIS, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *3*, II, 1185 (1910). W. FORNET u. M. MÜLLER, Ztsch. Hyg., *66*, 215 (1910). — **6**) Vgl. B. BERMBACH. Pflüg. Arch., *107*, 626 (1905). A. HUNTER, Journ. of Physiol., *32*, 327 (1905). — **7**) L. v. PORTHEIM, Naturf. Ges. (1909), *II*, (1), 170. — **8**) J. BANG, Hofmeisters Beitr., *7*, 149 (1905). L. MICHAELIS, Ztsch. klin. Med., *56*, 409 (1905). — **9**) W. A. SCHMIDT, Biochem. Ztsch., *14*, 294 (1908); dort weitere Literatur.

findlicher gegen höhere Temperatur. Verschiedene Arbeiten beziehen sich auf die Erforschung, wie weit man Eiweißstoffe abbauen kann, ohne die präcipitogene Wirkung zu zerstören. Während OBERMAYER und PICK (1) angegeben hatten, daß man die Präcipitinreaktion noch bis zu Polypeptiden ohne Biuretreaktion verfolgen kann, fanden MICHAELIS und OPPENHEIMER (2), daß die durch Pepsin-HCl verdauten Eiweißstoffe durch das auf das unveränderte Eiweiß wirksame Präcipitin nicht mehr gefällt werden; wohl kann man aber durch öftere Injektion des angedauten Eiweißes noch ein Präcipitin gewinnen, welches sowohl auf das angedaute wie auf das native Eiweiß wirkt. Auch KENTZLER (3) fand, daß durch Behandlung mit Salzsäure die Antigennatur der Eiweißstoffe verloren geht. In ihren Untersuchungen über die Wirkung tryptischer Verdauung auf die Antigennatur von Eiweiß machen OBERMAYER und PICK (4) neuerlich darauf aufmerksam, wie weitgehende hydrolytische Spaltung erfolgen kann, ohne daß die artspezifische Gruppierung im Eiweißmolekel gänzlich verloren geht. Während auch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung die präcipitinogene Wirkung nicht stört, geht bei Nitrierung, Jodierung, Diazotierung die Fähigkeit, Präcipitin zu erzeugen, völlig verloren. Demnach scheinen die aromatischen Gruppen im Eiweißmolekül speziell bei der Antigenwirkung beteiligt zu sein. Nach W. A. SCHMIDT (5) läßt sich sogar durch Injektion von eine halbe Stunde hindurch auf 70° erhitztem und dann noch 15—20 Minuten lang mit NaOH weiter erhitztem Serum ein Präcipitin erhalten, welches dann mit erhitztem Eiweiß reagiert.

Erwähnt sei noch, daß nach DUNBAR (6) die Polleneiweißkörper nach ihrem serobiologischen Verhalten sich gegenüber dem somatischen Zelleiweiß der betreffenden Art verschieden erweisen, eine Angabe, welche jedoch von MAGNUS und FRIEDENTHAL (7) bestritten worden ist. KRAUS und PORTHEIM (8) ist es gelungen, nachzuweisen, daß sehr kleine Mengen präcipitierbaren Eiweißes durch die Pflanzenwurzeln unzersetzt aufgenommen werden können.

§ 8.

Fortsetzung: Die Kinetik der Immunoreaktionen.

Die Umstände, daß die Immunoreaktionen sowie die Fermentreaktionen schon durch außerordentlich geringe Substanzmengen bedingt werden können und daß die hierbei in Betracht kommenden Stoffe sowie die Enzyme die Merkmale der Antigennatur und der kolloidalen thermolabilen Beschaffenheit vereinigen, machten frühzeitig auf die Notwendigkeit eines genauen Vergleiches der Enzyme und Cytotoxine aufmerksam. Doch darf man es bereits als eine erledigte Sache ansehen, daß die Cytotoxine und die Immunstoffe mit Enzymen und Katalysen nichts zu tun haben (9). Vor allem ist es wichtig, festzustellen, daß die Immun-

---

1) J. OBERMAYER u. E. P. PICK, Wien. med. Woch.schr. (1904), p. 265. — 2) MICHAELIS u. OPPENHEIMER, Arch. Anat. u. Physiol., Phys. Abt., Suppl. (1902). OPPENHEIMER, Hofmeisters Beitr., *4*, 259 (1903). L. MICHAELIS, Ztsch. klin. Med., *56*, 409 (1905). — 3) J. KENTZLER, Berlin. klin. Woch.schr., *47*, 291 (1910). — 4) FR. OBERMAYER u. E. P. PICK, Wien. klin. Woch.schr. (1906), Nr. 12. — 5) W. A. SCHMIDT, Ztsch. Immun.forsch. I, *13*, 166 (1912). — 6) W. P. DUNBAR, Ztsch. Immun.forsch. I, *7*, 454 (1910). LÜBBERT, Umschau, *7*, 136 (1911). — 7) W. MAGNUS u. H. FRIEDENTHAL, Ztsch. Immun.forsch., *5*, 504 (1910). — 8) R. KRAUS, L. v. PORTHEIM u. T. YAMANOUCHI, Ber. Botan. Ges., *25*, 383 (1907). — 9) Vgl. hierzu bes. L. v. LIEBERMANN, Deutsch. med. Woch.schr., *31*, Nr. 33 (1905); *32*, Nr. 7 (1906); Ztsch. Immun.forsch. I, *11*, 295, 355 (1911).

reaktionen, ohne Zwischentreten der wirksamen Substanz, nicht möglich sind und direkt durch sie bedingt werden; sodann daß die Toxine, Agglutinine, Präcipitine in der Reaktion verbraucht werden und in den Reaktionsprodukten in irgendeiner Form enthalten sind.

Dementsprechend kann von einer „Fermentnatur“ trotz aller äußerlichen Ähnlichkeiten bei den Immunantigenen und Immunkörpern nicht die Rede sein.

Wir wissen aber seit den grundlegenden Arbeiten von Ehrlich (1) und seinen Schülern mit Sicherheit, daß die Antigene in der Reaktion nicht verbraucht und zerstört werden, sondern aus ihrer Bindung mit dem spezifischen Immunkörper durch Zerstörung des letzteren in wirksamer Form wieder erhalten werden können. Wie kommt nun dieser Vorgang der Absättigung zwischen Antigen und Immunkörper zustande? Trotz aller darauf verwendeten Mühe hat dieses offenbar sehr komplizierte Problem sich bis heute noch nicht so weit aufhellen lassen, daß eine chemisch befriedigende und allgemein angenommene Auffassung erlangt worden wäre. Man hätte erwarten können, daß bei der Bindung von Antigen und Immunkörper die charakteristischen Eigenschaften des Antigens in demselben Maße sich vermindern, als die Bindung vollzogen wird. Dies ist nun, wie Ehrlichs berühmt gewordene Untersuchung des Diphtherietoxins gezeigt hat, durchaus nicht der Fall. Denn Diphtherietoxinlösungen verlieren in der Zeit nach ihrer Herstellung nach und nach ganz bedeutend an Giftigkeit, während ihre Fähigkeit sich mit dem Antitoxin zu verbinden, die gleiche bleibt. Im Anschlusse an die Vorstellungen der Farbstoffchemie über Chromophore, Auxochrome usw. machte Ehrlich diese Sachlage anschaulich durch die Annahme, daß das Toxin eine „toxophore“ Gruppe enthält, welche den Träger der Giftwirkung darstellt, und eine „haptophore“ Gruppe, welche die Bindung an das Antitoxin vermittelt. Die Bildung des Antitoxins bei der Immunisierung stellt sich Ehrlich in der Weise vor, daß die haptophore Gruppe des Toxins zunächst an bestimmte Gruppen in Zellsubstanzmolekülen (Receptoren) gebunden werde. Diese Beschlagnahme der Receptoren wirke als Reiz für eine abnorm reichliche Neubildung von Receptoren, welche abgestoßen werden und nun das freie Antitoxin des Serums darstellen. Es bleibt aber noch zu erklären, wie so die toxische Wirkung der Giftlösung sich vermindert. Die Ehrlichsche Theorie nimmt an, daß chemische Veränderungen an dem Toxin unterlaufen, indem daraus ungiftige, jedoch noch gleich gut zu kuppelnde Stoffe entstehen, die „Toxoide“.

Neue Schwierigkeiten ergeben sich sodann daraus, daß die Toxin-Antitoxinabsättigung eine gewisse, nicht zu kurze Zeit braucht: 24 Stunden bei Zimmertemperatur, 1 Stunde bei 40° C, ehe die Bindung völlig vollzogen ist. Es ist ferner nicht gleichgültig, ob man ein Quantum des Antitoxins auf einmal oder in zwei Teilen zusetzt, denn Danysz (2) hat gezeigt, daß im ersten Falle die Bindung und der Entgiftungseffekt namhaft stärker ist als im letzteren Falle. Ehrlich suchte die allmähliche Absättigung durch die Hypothese zu erklären, daß die Toxinlösungen außer dem eigentlichen Toxin noch eine quantitativ und qualitativ toxisch differente Substanz enthalten, deren Fähigkeit sich mit dem Antitoxin zu verbinden geringer sei als bei Toxin und Toxoiden. Dies

---

1) P. Ehrlich, Gesammelte Abhandl. (190[illegible]). — 2) Danysz, Ann. Inst. Pasteur, *16*, 33 (1902).

wäre Ehrlichs „Toxon“. Aber auch das Toxin selbst ist nicht einheitlich, sondern läßt sich in drei Giftportionen einteilen, von denen das „Prototoxin“ die stärksten haptophoren Eigenschaften hat, das „Deuterotoxin“ wenig starke und das sich an das Toxon anschließende „Tritotoxin“ am wenigsten Verwandtschaft zum Antitoxin zeigt. Diese drei Fraktionen sind außerdem ungleich beständig, indem das Tritotoxin am leichtesten ungiftiges Toxoid über den Weg eines „Hemitoxins“ liefert, das Deuterotoxin hingegen relativ sehr beständig ist, während das Prototoxin ebenfalls frühzeitig in Hemitoxin und ungiftiges Toxoid übergeht.

Die Ehrlichsche „Seitenkettentheorie“, wie sie hier in ihren Hauptzügen geschildert ist, schließt, anpassungsfähig wie sie ist, natürlich auch nicht jene Fälle aus, in welchen die Absättigung von Toxin und Antitoxin stets proportional zu Bindungsvermögen und Toxicität vor sich geht, wie es beim Rauschbrandgift nach Grassberger und Schattenfroh (**1**) der Fall ist. Hier fällt nur die Annahme von Toxoiden hinweg. Im wesentlichen stimmen auch die von Madsen (**2**) früher vertretenen theoretischen Anschauungen mit den Grundsätzen Ehrlichs überein, während andere Autoren, wie Danysz, Swellengrebel, Bordet (**3**), die Toxone als partiell abgesättigte Toxine ansehen. Nach Bordet würde das Toxinmolekel mehrere haptophore Gruppen besitzen und könnte Antitoxin in variablen Proportionen binden.

Daß die Ehrlichsche Theorie für die chemisch denkenden Physiologen stets etwas Unbefriedigendes in ihrem Wesen hatte, kann nicht geleugnet werden und es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die Toxin-Antitoxinreaktion in einer mehr an die chemische Kinetik anknüpfenden Weise zu erklären. Die eine Gruppe von Forschern, wie Arrhenius und Madsen, stellen hierbei die Absättigungsphänomene nach dem allgemeinen Gesetze der Massenwirkung in den Vordergrund, die anderen suchen die Kolloidchemie zu Hilfe zu nehmen und die nun besser bekannt gewordenen Adsorptionserscheinungen heranzuziehen. Arrhenius und Madsen (**4**) haben in einer sehr glücklichen Weise gezeigt, wie groß die Analogien zwischen der Absättigung Toxin + Antitoxin und der Sättigung einer nicht allzu schwachen Base wie Ammoniak mit einer schwachen Säure (Borsäure) sind. In solchen Fällen ist das Reaktionsprodukt in seiner wässerigen Lösung natürlich stark hydrolytisch gespalten und es bedarf eines bedeutenden Überschusses an Borsäure (dem Antitoxin entsprechend), um das Ammoniak zu neutralisieren. Bemerkt sei, daß Angaben vorliegen, daß auch die Toxin + Antitoxinverbindung, frisch hergestellt oder stärker verdünnt, Dissoziationserscheinungen aufweist (**5**). Borsäure, in der Menge 1 zu NH_3 hinzugefügt, neutralisiert etwa die Hälfte, in der Menge 2 etwa zwei Drittel, in der Menge 3 etwa drei Viertel, in der Menge 4 etwa vier Fünftel des NH_3 usw. Dies macht genau den Eindruck, als ob in einem Gemische mehrerer Stoffe zuerst derjenige mit der stärksten Affinität abgesättigt würde, sodann sukzessive die Stoffe mit schwächerer Affinität wie beim Toxin. Wenn man mit Arrhenius die noch vorhandene

---

1) R. Grassberger u. A. Schattenfroh, Wien. klin. Wochschr. (1905), Nr. 15. — **2**) T. Madsen, Ann. Inst. Pasteur, *13*, 568 (1899). — **3**) J. Danysz, Ebenda, p. 581. Swellengrebel, Zentr. Bakt. I, *35*, 42 (1904). Bordet, Ann. Inst. Pasteur (1903), Nr. 3. — **4**) Sv. Arrhenius u. T. Madsen, Ztsch. physik. Chem., *44*, 7 (1903). Arrhenius, Ergebn. d. Physiol., *7*, 480 (1908). Arrhenius, Immunochemie (Leipzig 1907). — **5**) R. Otto u. H. Sachs, Ztsch. exp. Path. Ther., *3*, 19 (1906).

NH_3-Menge durch die hämolytische Kraft des NH_3-Boratgemisches mißt, so stellt sich sehr früh schon die von EHRLICH beschriebene abnehmende Absättigung heraus. Im Falle der $NH_3 \times$ Borsäurereaktion gilt nach dem GULDBERG-WAAGEschen Gesetze die Gleichung (Freie Säure) $\times$ (Freies Ammoniak) $=$ k (Ammoniumborat)^2. Für die Toxinabsättigung hätten wir dann zu schreiben

$$\frac{\text{Freies Toxin}}{\text{Volum}} \times \frac{\text{Freies Antitoxin}}{\text{Volum}} = k \times \left(\frac{\text{Toxin} \times \text{Antitoxin}}{\text{Volum}}\right)^2,$$

und 1 Molekel Toxin muß mit 1 Molekel Antitoxin 2 Molekel der Verbindung geben. Die ermittelte Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ist $\frac{1}{A-x_2} - \frac{1}{A-x_1} = k\,(t_2 - t_1)$, wenn x die zur Zeit t vorhandene Toxin-Antitoxinverbindung und A die Anfangsmenge des Toxins ist. Die anfängliche Menge des Antitoxins ist einflußlos.

Auch der oben erwähnte DANYSZ-Effekt, welcher darin besteht, daß die Absättigung mit Antitoxin weiter geht, wenn man das Antitoxin auf einmal zusetzt, als wenn dies in zwei Teilen geschieht, läßt sich nach ARRHENIUS chemisch verstehen, wenn man Fälle betrachtet wie jenen, wo Monochloressigsäure mit Natronlauge im Überschuß versetzt wird, so daß sich allmählich NaCl bildet. Da die Bindung des Cl in NaCl fester ist als in der Monochloressigsäure, so bedeutet dies eine zeitlich fortschreitende Festerbindung des Cl, wie das Antitoxin an das Toxin allmählich fester gebunden wird.

Die Anläufe, welche genommen sind, um die Lehre von der Adsorption für die Toxinreaktion heranzuziehen, sind gleichfalls vielversprechend. Die elektrischen Ladungen von Toxin und Antitoxin sind nach den Erfahrungen von FIELD und TEAGUE sowie BECHHOLD (**1**) im kataphoretischen Versuch nicht entgegengesetzt; sowohl Toxin als Antitoxin wandern unabhängig von der Reaktion des Lösungsmittels kathodisch. Hingegen besteht hinsichtlich der Oberflächenspannung wässeriger Lösungen von Toxin und Antitoxin nach ZUNZ (**2**) die wichtige Differenz, daß nur Toxinlösungen oberflächenaktiv sind; sowohl Antitoxinlösungen als Toxin $\times$ Antitoxingemische erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers nicht. Damit steht im Einklange, daß die Kombination Toxin-Antitoxin von Knochenkohle nicht adsorbiert wird, während das Toxin bei Salzgegenwart deutlich adsorbiert wird. Es sei auch noch auf die Darlegungen von ZANGGER und BILTZ (**3**) verwiesen.

Besonders geeignet für das Studium der Immunoreaktionen sind die Hämolysinwirkungen auf rote Blutzellen, die man bequem in vitro messend verfolgen kann. Es ist jedoch kaum möglich die Wirkungsweise der Hämolysine von Bacterien oder aus artfremdem Serum zu verstehen, ohne die bactericiden Wirkungen zellfreien sterilen Serums

---

1) C. W. FIELD u. O. TEAGUE, Journ. exp. Med., *9*, 86 (1907). H. BECHHOLD, München. med. Wochschr. (1907), Nr. 39. — **2**) E. ZUNZ, Bull. Acad. Roy. Belg. (Oktober 1910). L. JACQUÉ u. E. ZUNZ, Arch. intern. Physiol., *8*, 227 (1909); Soc. Roy. Sc. méd. Bruxelles, *7*, 127 (1909). A. BERTOLINI, Biochem. Ztsch., *28*, 60 (1910). MENTZ VON KROGH, Ztsch. Hyg., *68*, 251 (1911). — **3**) H. ZANGGER, Ztsch. Immun.forsch. I, *1*, 193 (1909); Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich, *53*, 408 (1908). W. BILTZ, Med. Naturw. Arch., *1*, 345 (1908).

zu beachten, welche schon seit 1888 durch NUTTALL, BEHRING, BUCHNER (1) und andere Forscher bekannt sind. Durch die von NUTTALL angestellten Versuche, welche bewiesen, daß das leukocytenfreie Serum Bacterien vernichtet, war die Alleingültigkeit der METCHNIKOFFschen Phagocytenlehre gebrochen. BUCHNER zeigte, daß die bactericiden Serumstoffe durch Erwärmen auf 60° vernichtet werden, sprach sie als Eiweißkörper an und gab ihnen die Benennung der „Alexine". PFEIFFER (2) führte später den wichtigen Nachweis, daß man ein durch Erwärmen oder durch bloßes längeres Aufbewahren inaktiviertes Serum durch Einführung in den Tierkörper wieder aktivieren kann. Es muß sich daher um zwei differente Stoffe im BUCHNERschen Alexin handeln, von denen der eine leichter zerstörbar ist als der andere. Die Dualität der Immunstoffe folgt auch aus der von PFEIFFER entdeckten Erscheinung, daß das Serum aus cholera-immunen Tieren allein auf lebende Choleravibrionen nicht in vitro bactericid einwirkt: daß hingegen die Bacterien sehr rasch zugrunde gehen, wenn man das Immunserum zusammen mit lebenden Choleravibrionen einem Tiere in die Bauchhöhle bringt (Phänomen von PFEIFFER 1894). Von großer Bedeutung war ferner die Entdeckung von BORDET (3), daß ganz frisches Immunserum auch im Reagensglase kräftig bactericid wirkt, daß man diese Wirkung durch Erwärmen auf 56° aufheben kann, und daß Zusatz von normalem Serum die Wirksamkeit wieder herstellt. Aus der Verbindung aller dieser Tatsachen darf man den Schluß ziehen, daß das bactericide Agens aus zwei Komponenten besteht, von denen die eine nur im Immunserum vorkommt und beständig ist, die andere aber auch im normalen Serum vorhanden ist und beim Aufbewahren und beim Erwärmen leicht unwirksam ist. BORDET nannte die thermostabile Substanz substance sensibilatrice, den zweiten Körper Alexin. EHRLICH und MORGENROTH (4), welche die komplexe Natur der bactericiden und hämolysierenden Stoffe voll bestätigen konnten, führten für die thermostabile an sich unwirksame Substanz den Namen „Immunkörper", Zwischenkörper oder Amboceptor ein, für den thermolabilen auch im normalen Serum vorkommenden Bestandteil den Namen Komplement. Für die Inaktivierung des letzteren beim Erwärmen wurde die Erklärung gegeben, daß es hierbei in sog. „Komplementoide" übergeht, in denen die zymotoxischen Gruppen völlig zerstört sind, die haptophoren Gruppen jedoch erhalten geblieben sind (5).

Die Eigenschaften der Immunkörper (Amboceptor) sind bisher viel weniger aufgeklärt als jene der Komplemente. ARRHENIUS hebt mit Recht hervor, daß die über Hämolysine bekannt gewordenen Tatsachen nahelegen, daß der Immunkörper im Verhältnis zum Komplement sehr stark von den Blutzellen adsorbiert wird. MORGENROTH (6) hat gezeigt, daß sich diese Eigenschaften beim Erhitzen auf 65° C (½ Stunde) irgendwie ändern

---

1) NUTTALL, Ztsch. Hyg., *4*, 353 (1888). v. FODOR, Deutsch. med. Woch.schr. (1887), Nr. 34. BEHRING u. NISSEN, Ztsch. Hyg., *8*, 412 (1890). H. BUCHNER, Zentr. Bakt., *5*, 817 (1889); *6*, 561 (1889). — 2) R. PFEIFFER, Ztsch. Hyg., *14*, 46 (1893); *17*, 355 (1894); *18*, 1 (1894); *19*, 85 (1895). — 3) J. BORDET, Ann. Inst. Pasteur, *10*, 193 (1895); *14*, 257 (1900); *15*, 289 (1901). — 4) P. EHRLICH u. MORGENROTH, Berlin. klin. Woch.schr. (1899), Nr. 1. EHRLICH, Festschr. f. Rob. Koch (1903), p. 509. H. SACHS, Lubarsch-Ostertags Ergebn. d. allgem. Pathol., *11*, 515 (1907). — 5) Vgl. auch H. SACHS, Zentr. Bakt. I, *40*, 125 (1905). — 6) J. MORGENROTH u. ROSENTHAL, Biochem. Ztsch., *36*, 190 (1911). P. PHILOSOPHOW, Ebenda, *20*, 292 (1909).

müssen, indem ein so vorbehandelter Amboceptor auf neu zugesetzte Blutzellen leichter übergeht als nicht erhitzt gewesener Amboceptor und ein Sinken der Bindungsfähigkeit zu konstatieren ist. Da die mit Amboceptor vorbehandelten Blutzellen mit dem Komplement hämolysiert werden, hingegen keine Hämolyse erfolgt, wenn einer Vorbehandlung mit Komplement ein Zusatz von Amboceptor folgt (BORDET), so wird anzunehmen sein, daß das Komplement aus dem Serum durch die Blutzellen im Vergleiche zum Amboceptor und zur Verbindung Amboceptor + Komplement (Hämolysin) so gut wie nicht adsorbiert wird. Das Hämolysin dürfte im Serum weitaus zum größten Teil nur dissoziiert vorkommen, in den Blutzellen hingegen stabil gebunden werden. Von Interesse für das Studium der chemischen Natur der Amboceptoren ist es, daß LIEBERMANN (1) durch Behandlung der Blutzellen mit $^{n}/_{100}$-Säure eine agglutinierende Substanz darstellte, die im Verein mit Komplement hämolytisch wirkte. Seit KYES (2) nachgewiesen hat, daß der Cobragiftamboceptor durch Lecithinzusatz aktiviert wird, ist man vielfach auf die Erscheinung aufmerksam geworden, daß Lecithine und Seifen komplementartige Wirkungen entfalten. Besonders MORGENROTH (3) hat gefunden, daß in giftigen Sekreten häufig inaktive Stoffe wenig thermostabiler Natur vorkommen, die Antitoxinbildung vermitteln und mit Lecithin höchst toxische Kombinationen liefern. Er faßte diese inaktiven Stoffe als Prolecithide zusammen, ihre giftigen Lecithinverbindungen (die übrigens nicht den Amboceptor + Komplementverbindungen zu analogisieren sind) als Toxolecithide. ARRHENIUS (4) hat hervorgehoben, daß derartige Wirkungen von Lecithin wohl mit Erhöhung der Löslichkeit im Zusammenhang stehen können, so daß die Diffusion in die Blutzellen beschleunigt wird. Cholesterin ist gleichfalls an Prolecithide zu binden. Nach NOGUCHI (5) hat ein Gemisch von Serum und (an sich hämolytisch wirksamen) Oleatseifen keine hämolytische Aktivität, gewinnt jedoch eine solche lytische Wirkung, wenn die Blutzellen mit Amboceptor vorbehandelt wurden. Man wird es daher begreiflich finden, daß Lipasenwirkungen nach NOGUCHI einen bedeutsamen Einfluß auf hämolytische Wirkungen haben können. Es wäre aber wohl verfrüht anzunehmen, daß die im „hämolytischen System" wirksamen spezifischen, bei 56° inaktivierten Komplemente näheres mit Seifen zu tun haben, was von mehreren Seiten ausführlich diskutiert worden ist (6). Besonders LIEBERMANN und seine Schüler (7) haben hingegen wiederholt den weitgehenden Parallelismus hervorgehoben, welcher zwischen einer Mischung von Serumglobulin, Natriumoleat, $CaCl_2$ und den natürlichen Komplementen besteht. Die meisten Serobiologen neigen aber zu der Meinung, daß das Komplement als ein komplexes Proteingemenge aufzufassen sei. Da man durch Dialyse nach FERRATA (8) aus dem Komplement (Meer-

---

1) L. v. LIEBERMANN, Biochem. Ztsch., *4*, 25 (1907). — 2) P. KYES, Berlin. klin. Woch.schr. (1903), Nr. 42; (1904), Nr. 19. — 3) J. MORGENROTH u. CARPI, Biochem. Ztsch., *4*, 25 (1907). A. MINZ, Ebenda, *9*, 357 (1908). MORGENROTH u. KAYA, Ebenda, *25*, 88 (1910). J. WOHLGEMUTH, Ebenda, *4*, 271 (1907). — 4) Sv. ARRHENIUS, Biochem. Ztsch., *11*, 161 (1908); Chem. Zentr. (1908), *I*, 1716. — 5) H. NOGUCHI, Biochem. Ztsch., *6*, 185, 327 (1907). C. NEUBERG u. REICHER, Ebenda, *4*, 281 (1907); *11*, 400 (1908). v. LIEBERMANN, Ebenda, *4*, 25 (1907). — 6) A. v. KORÁNYI, Biochem. Ztsch., *11*, 82 (1908). E. V. KNAFFL-LENZ, Ebenda, *20*, 1 (1909). LIEFMANN, M. COHN u. ORLOFF, Ztsch. Immun.forsch. I, *13*, 150 (1912). — 7) L. v. LIEBERMANN u. B. v. FENYVESSY, Ztsch. Immun.forsch., *10*, 479; *12*, 417 (1912). — 8) A. FERRATA, Berlin. klin. Woch.schr. (1907), p. 366. E. BRAND, Ebenda, Nr. 34; ferner H. LIEFMANN u. M. COHN, Biochem. Ztsch., *26*, 85 (1910). L. MICHAELIS u. P. SKWIRSKY, Ztsch. Immun.forsch. I, *7*, 497 (1910). J. CRUICK-

schweinchenserum) einen Niederschlag erhält, welcher für sich ebenso unwirksam ist wie der in Lösung gebliebene Teil, wohl aber nach einer Wiedervereinigung mit der Lösung die frühere Komplementwirkung entfaltet, so unterscheidet man zwei Bestandteile im Komplement: das „Mittelstück", welches nur salzlöslich ist und Globulincharakter haben soll, und das „Endstück", welchem Albumincharakter zugeschrieben wird. Übrigens ist es nicht unmöglich, daß die Globulinfraktion nur eine teilweise Ausflockung des Komplements enthält und der Prozeß keine wirkliche Spaltung darstellt (**1**). Nach EHRLICH steht übrigens nichts im Wege, an den Amboceptoren mehrere komplementophile Gruppen mit spezifischen Differenzen anzunehmen. Auch sei erwähnt, daß bei einigen Bacterienformen kochfeste und alkohollösliche hämolytische Substanzen gefunden wurden (**2**).

Die Komplemente lassen sich durch Säuren ($^n/_{40}$), Alkalien und Salze inaktivieren und wieder durch Neutralisation resp. Entfernung der Salze, wirksam machen (**3**). Bei Verdünnung des Serums scheint das Komplement durch Hydrolyse in wirksame Komponenten gespalten zu werden, so daß der die Reaktionsgeschwindigkeit vermindernde Einfluß der Verdünnung hierdurch überkompensiert wird (**4**); vom Amboceptor gilt das gleiche nicht. In salzfreien Medien werden Komplemente inaktiv (**5**). Exposition von Amboceptor und Komplement bei — 190° erhielt die Wirkung ungeschwächt (**6**). Das Temperaturoptimum für Staphylolysin und Tetanolysin fanden MADSEN und NOGUCHI (**7**) bei etwa 30° C. Noch 37° C lassen die Wirksamkeit monatelang ungestört, während 55° momentan völlig vernichtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalles muß demnach mit der Temperatur rapid zunehmen, und zwar ergibt die Rechnung einen Koeffizienten von 2,6 pro 1° (**8**). GRAMENITZKI (**9**) hat im Anschluß an seine analogen Beobachtungen über Wiederaktivierung von Enzymen gefunden, daß die Komplemente nach Inaktivierung bei 56° nach einiger Zeit wieder wirksam werden, wenn sie einige Stunden bei 37° stehen gelassen werden. Dies wurde jedoch durch FENYVESSY (**10**) bestritten. Über Inaktivierung des Komplements durch Schütteln hat RITZ (**11**) Versuche angestellt; besonders verdünntes Serum ist leicht inaktivierbar. Auf der Adsorption von Komplementen durch präcipitable Substanzen des Serums beruht die interessante, durch BORDET und GENGOU (**12**) entdeckte Erscheinung der „Komplementablenkung", welche es gestattet, mit Sicherheit minimale Mengen eines spezifischen Antikörpers nachzuweisen. Man benützt diese Reaktion in der von NEISSER und SACHS (**13**) eingeführten Form, indem

---

SHANK u. MACKIE, Biochem. Ztsch., *42*, 414 (1912). C. H. BROWNING u. MACKIE, Ebenda, *43*, 229 (1912). V. DUNGERN u. HIRSCHFELD, Ztsch. Immun.forsch., *10*, 131 (1912).

1) P. SCHMIDT, Arch. Hyg., *76*, 284 (1912); Ztsch. Koll.Chem., *11*, 5 (1912). — **2**) H. RAUBITSCHEK, Zentr. Bakt. I, *46*, 508 (1908). — **3**) H. NOGUCHI, Biochem. Ztsch., *6*, 172 (1907). A. RUFFER u. CRENDIROPULO, C. r. Soc. Biol., *60*, 79 (1906). Y. TERUUCHI, Ztsch. Immun.forsch. I, *1*, 351 (1909). — **4**) L. v. LIEBERMANN u. B. v. FENYVESSY, Biochem. Ztsch., *5*, 99 (1907). — **5**) H. SACHS u. Y. TERUUCHI, Berlin. klin. Woch.schr. (1907), Nr. 16. E. BRAND, Ebenda, Nr. 34. R. HECKER, Chem. Zentr. (1907), *II*, 2067. — **6**) LÜDKE, Zentr. Bakt., *40*, IV (1906). — **7**) TH. MADSEN, H. NOGUCHI u. L. WALBUM, Journ. exp. Med., *8*, 337 (1906). Inaktivieren durch Wärme: J. HUSLER, Ztsch. Immun.forsch. I, *15*, 157 (1912). — **8**) W. FAMULENER u. TH. MADSEN, Biochem. Ztsch., *11*, 186 (1908). — **9**) M. GRAMENITZKI, Biochem. Ztsch., *38*, 501 (1912); *43*, 481 (1912). — **10**) B. v. FENYVESSY, Biochem. Ztsch., *40*, 353; *46*, 393 (1912). — **11**) H. RITZ, Ztsch. Immun.forsch. I, *15*, 145 (1912). — **12**) O. GENGOU, Ann. Inst. Pasteur, *16* (1912). C. MORESCHI, Berlin. klin. Woch.schr. (1905), p. 118. — **13**) M. NEISSER u. H. SACHS, Berlin. klin. Woch.schr. (1906), Nr. 3; Deutsch. med. Wochschr. (1907), Nr. 39. L. MICHAELIS, Abderhaldens Handb. bioch. Arb.meth. (3), *II*, 1191 (1910). F. BALLNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, III, 17 (1910).

man dem Präcipitin-Antigengemisch Komplement in Form von frischem Meerschweinchenserum zufügt und untersucht, ob das Komplement nach einer Stunde noch frei vorhanden ist. Diesen Nachweis führt man durch Zusatz von gewaschenen Hammelblutzellen (5%ige Aufschwemmung) und einen durch Injektion von Hammelblutzellen in Kaninchen gewonnenen, vorher bei 55° C inaktivierten Amboceptor. Wenn die Blutzellen intakt bleiben, so ist das Antigen sicher nachgewiesen. Von Interesse ist es, daß jene Alkaloide, welche Lecithinemulsionen ausflocken, auch die Komplementwirkung von Serum beeinflussen (1). Die Komplementbindungsmethode wurde auch wiederholt erfolgreich zur Differenzierung pflanzlicher Eiweißkörper benützt (2). Kein Zweifel kann darüber bestehen, daß bei der Hämolysinbildung die Komplemente und Amboceptoren verbraucht werden. ARRHENIUS hat für einige Fälle Formeln aufgestellt, welche die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes zur Voraussetzung haben, und für den Verlauf der Reaktion gut stimmen. Den Grad der Hämolyse setzt man nach MANWARING (3) proportional dem Quadrate der Hämolysinmenge. MAC KENDRICK (4) hat die Kinetik der Amboceptorwirkung und Komplementwirkung noch einer gesonderten Betrachtung unterzogen. Daß das Komplement die Permeabilität der Plasmahaut der Blutzellen alteriert, ist wohl unzweifelhaft (5). Bei der vielfach hervortretenden Analogie der Komplemente mit oberflächenaktiven seifen- oder lipoidartigen Stoffen könnte man daran denken, daß sich die Komplemente, wie sonst oberflächenaktive Stoffe, in der Plasmahaut ansammeln, dieselbe durch Deplacierung der zelleigenen Plasmalipoide destruieren und dadurch die abnorme Durchlässigkeit erzeugen (6).

Die Kinetik der Agglutininreaktion, welche wohl am besten durch MADSEN (7) und dessen Schüler erläutert worden ist, folgt in wichtigen Stücken den bei der Hämolyse aufgefundenen Gesetzen. Auch hier hat man es mit einem Falle des Massenwirkungsgesetzes zu tun und die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur stimmt sehr gut mit den berechneten Werten nach der Formel von ARRHENIUS überein. Die Agglutinierung von Bacterien ist kein rasch verlaufender Vorgang. Die Bindung des Agglutinins erfolgt wohl binnen wenigen Minuten (8), doch ehe die Ausflockung nach Aneinanderkleben der Bacterien vollendet ist, vergehen mehrere Stunden. Gibt man zu einer konstanten Menge von Bacterien steigende Agglutininmengen, so wird davon stets mehr als die zur Ausflockung nötige Menge gebunden, jedoch zunehmend kleinere Prozentsätze von der dargebotenen Menge. Aus den von EISENBERG und VOLK diesbezüglich gegebenen Daten rechnet ARRHENIUS (9) die Beziehung $C = k. B^{2/3}$ aus, wobei C die Menge des gebundenen, B jene des freien Agglutinins ist. Wird auch die Bacterienmenge A variiert,

1) R. GOLDSCHMIDT u. E. PRIBRAM, Ztsch. exp. Path. Ther., *6*, 211 (1909). — 2) Vgl. F. BALLNER u. R. BUROW, Biolog. Differenzier. v. pflanzlichem Eiweiß (Innsbruck (1911). J. Q. SAULI, Ztsch. Immun.forsch., *9*, 359 (1911). — 3) MANWARING, Journ. Biolog. Chem., *1*, 213 (1906). — 4) A. G. MC KENDRICK, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *83*, 493 (1911). — 5) Vgl. hierzu P. v. BAUMGARTEN, Biochem. Ztsch., *11*, 21 (1908). J. BORDET, Ztsch. Immun.forsch. I, *12*, 601 (1912). — 6) Ganz analog der Wirkung von oberflächenaktiven Lösungen auf Pflanzenzellen. Vgl. F. CZAPEK, Methode zur Oberflächenspann. best. d. Plasmahaut (Jena 1911). — 7) TH. MADSEN u. WALBUM, Zentr. Bakt. I, *40*, 409 (1906). ARRHENIUS, Immunochemie, l. c. — 8) EISENBERG u. VOLK, Ztsch. Hyg., *40*, 155 (1902). GEO DREYER u. J. SH. DOUGLAS, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *82*, 168, 185 (1910). — 9) SV. ARRHENIUS, Ztsch. physik. Chem., *46*, 415 (1904).

so gilt die Formel $\frac{C}{A} = k. B^{2/3}$. Nach dieser Formel würden sich die Molekulargewichte des freien und gebundenen Agglutinins wie 3:2 verhalten. Durchgreifende Differenzen zwischen Agglutininen und Lysinen bestehen darin, daß erstere bei 56° nicht inaktiviert werden. Die Inaktivierung erfolgt erst bei 70—80° und ist gewöhnlich irreparabel (**1**), die Wirkung ist nicht mehr durch frisches normales Serum herzustellen. Allerdings hat BAIL (**2**) für Typhusimmunserum-Agglutinin gezeigt, daß Erwärmen auf 75° einen spezifisch wirksamen Teil (Agglutiniphor) und einen für sich allein unwirksamen Anteil (Hemiagglutinin) trennen läßt.

Von manchen Forschern ist der Gedanke geäußert worden, daß elektrische Ladungsverhältnisse bei der Agglutinationsflockung von Zellen mitwirken. Elektrolytgegenwart ist wohl zur Flockung nötig (**3**). Doch folgt nach BUXTON (**4**) und seinen Mitarbeitern die Flockung durch Elektrolyte nicht der SCHULZEschen Wertigkeitsregel, Mehrwertigkeit der Ionen erhöht die Wirkung nicht, die Fällung tritt auch nicht notwendig im isoelektrischen Punkte ein und der elektrische Dissoziationsgrad ist von geringer Bedeutung. MICHAELIS und DAVIDSOHN (**5**) bestimmten den isoelektrischen Punkt für Typhusagglutinin mit $1{,}10^{-6}$ bis $5{,}10^{-6}$, für die agglutinable Substanz mit $4{,}10^{-5}$. Beide haben elektropositive Ladung. Ist viel Agglutinin zugegen, so erfolgt die Reaktion bei neutraler, saurer und alkalischer Reaktion, in verdünnter Lösung hingegen am besten bei neutraler Reaktion, ähnlich wie bei Präcipitinen. Auch steht wohl die lange Zeit, welche bis zur vollständigen Agglutination verfließt der Annahme elektrischer Ladungen als Flockungsursache entgegen.

Der ganze Agglutinationsvorgang ist physikalisch noch nicht klar. Gewiß muß sich langsam eine Zustandsänderung der Proteide in den ausflockbaren Zellen (Bacterien) einstellen, vielleicht in der Art, daß die sonst härtere Körperoberfläche erweicht wird (**6**). Manches spricht dafür, daß vielleicht gerade die Geißeln (**7**), hierbei am stärksten verändert werden. Was etwa Oberflächenspannungsänderungen bei der Agglutination bewirken sollen, ist kaum vorstellbar (**8**). Interessant ist es, daß Zusatz von Lecithin oder Organlipoiden die Agglutination von Typhusbacterien begünstigt (**9**). Im übrigen ist auch mit dem Vergleich mit Adsorptionsvorgängen bei der Agglutination (**10**) nicht viel getan.

Die Präcipitinreaktionen stehen wohl in nahem Zusammenhange mit den Agglutinationsvorgängen. Die Hauptmasse des Niederschlages, welcher beim Zusammenbringen des Antigens mit der präcipitablen Lösung

---

1) Z. B. Y. FUKUHARA, Ztsch. Immun.forsch. I, *2*, 313 (1909). O. PORGES, Ztsch. exp. Path. Ther., *1*, 621 (1905). — **2**) O. BAIL, Ztsch. Hyg., *42*, 307 (1902). — **3**) J. BORDET, Ann. Inst. Pasteur, *13*, 225. E. FRIEDBERGER, Zentr. Bakt. I, *30*, 336 (1901). A. JOOS, Ztsch. Hyg., *36*, 422 (1901); *40*, 203 (1902). — **4**) B. H. BUXTON u. PH. SHAFFER, Ztsch. physik. Chem., *57*, 47 (1906). BUXTON u. O. TEAGUE, Ebenda, p. 64, 76; *60*, 469, 489 (1908). E. BÜRGI, Arch. Hyg., *62*, 239 (1908). O. PORGES, Zentr. Bakt. I, *40*, 133 (1906). — **5**) L. MICHAELIS u. H. DAVIDSOHN, Biochem. Ztsch., *47*, 59 (1912). — **6**) Vgl. J. LOEB, Koll. Ztsch., *3*, 113 (1908). BERGEL, Ztsch. Immun.forsch. I, *14*, 255 (1912), denkt an Verklebung der „Lipoidhüllen" der Blutzellen. — **7**) G. DE ROSSI, Zentr. Bakt., *40*, 698 (1906); *36*, 685; *37*, 106, 433 (1904). — **8**) Hierzu L. MICHAELIS, Koll. Ztsch., *4*, 55 (1909). — **9**) E. P. PICK u. O. SCHWARZ, Biochem. Ztsch., *15*, 453 (1909). Vgl. auch SV. ARRHENIUS, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1382 (1908). — **10**) Hierzu GEO DREYER u. J. SH. DOUGLAS, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *82*, 168, 185 (1910). LANDSTEINER u. REICH, Zentr. Bakt. I, *39*, 83 (1905).

entsteht, besteht aus Präcipitin, so daß das Niederschlagsgewicht praktisch unabhängig ist von der Menge des vorhandenen Antigens (1). Darauf beruht eben der diagnostische Wert dieser Fällungsreaktionen. Nach den Messungen von CHAPMAN (2) nimmt die Quantität des Niederschlages mit der Menge des Präcipitogens nur bis zu 30—100 mg Antigen proportional zu. Auch refraktometrisch ließ sich zeigen, daß nur geringe Bruchteile eines Prozentes größerer Antigenmengen in das Präcipitat hineingehen (3). Die Niederschlagsbildung erreicht bei einer bestimmten Antigenmenge ihr Maximum und nimmt bei weiterem Ansteigen des Präcipitogens ab. Offenbar entsteht da eine lösliche Präcipitinantigenverbindung, welche im Gegensatz zu der erst entstehenden antigenarmen wenig löslichen Verbindung antigenreich und präcipitinarm ist. Hält man die Präcipitogenmenge konstant und steigert die Zugabe des Präcipitins, so wächst die Niederschlagsmenge an, jedoch ohne daß die Reaktion so vollständig wird, daß die Gesamtpräcipitinmenge gebunden wird, selbst bei 100fachem Präcipitinüberschuß (4). Wenn gegebene Mengen von Antigen und Präcipitin in verschieden großer Verdünnung reagieren, so nimmt die Niederschlagsmenge mit steigender Verdünnung ab.

Daß die Präcipitatbildung bei steigendem Antigenzusatz dem Massenwirkungsgesetz entspricht, haben HAMBURGER und ARRHENIUS (5) auf Grund quantitativer Niederschlagsbestimmungen wohl unzweideutig bewiesen. Nach diesen Forschern würden im Niederschlag je 1 Äqu. Präcipitin und Antigen einander entsprechen, in der löslichen Verbindung würden (bei Gegenwart von viel Antigen) jedoch 2 Äqu. Antigen auf 1 Äqu. Präcipitin kommen. Die von MICHAELIS und FLEISCHMANN (6) dagegen erhobenen Bedenken stützen sich auf die Erfahrung, daß ausgewaschene Präcipitate noch weiterhin Präcipitin binden können; dies könnte aber von adsorbiertem Antigen herrühren.

Nach FRANCESCHELLI (7) kann man durch gesättigte $MgSO_4$-Lösung bei 35° die ganze Präcipitinmenge aus einem Eiweißimmunserum ausfällen, mithin liegt das Präcipitin in der Euglobulinfraktion. Beim Erhitzen auf über 70° C erhalten die Präcipitine, wie es bei Immunokörpern auch anderweitig der Fall ist, präcipitationshemmende Eigenschaften und fällen nicht mehr. Da bei der Immunisierung nach GAEHTGENS (8) die Bacterienpräcipitine vor den Agglutininen im Immunserum auftreten, so können beiderlei Stoffe trotz aller Analogien miteinander nicht identisch sein.

---

1) Vgl. D. A. WELSH u. H. G. CHAPMAN, Ztsch. Immun.forsch. I, *9*, 516 (1911); Proceed. Roy. Soc. Lond., *78*. B., 297 (1906). — 2) H. G. CHAPMAN, Proceed. Roy. Soc. Lond., *82*. B., 398 (1911). — 3) F. OBERMAYER u. E. P. PICK, Hofmeisters Beitr., *7*, 455 (1905); auch L. MOLL, Ebenda, *4*, 578 (1904). — 4) L. MICHAELIS u. P. FLEISCHMANN, Ztsch. exp. Path. Ther., *1*, 547 (1905). — 5) H. J. HAMBURGER u. SV. ARRHENIUS, Kon. Akad. Amsterdam (27. April 1906). — 6) P. FLEISCHMANN u. L. MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *3*, 425 (1907). — 7) D. FRANCESCHELLI, Arch. Hyg., *69*, 207 (1909). — 8) W. GAEHTGENS, Ztsch. Immun.forsch. I, *4*, 559 (1910).

Drittes Kapitel: Chemische Reizwirkungen.

§ 1.
Einleitung.

In das Gebiet der allgemeinen Biochemie haben wir ferner auch jene Wirkungen chemischer Stoffe einzubeziehen, welche man öfters als „Auslösungsreaktionen“ im physiologischen Sinne bezeichnet, und die sich ganz an die Reizerscheinungen der physikalischen Physiologie anschließen (**1**). Wir müssen solche Vorgänge scharf von katalytischen Prozessen unterscheiden, indem bei chemischen Reizwirkungen von einer Steigerung des Reizeffektes proportional zur Konzentration des Reizstoffes nicht allgemein die Rede sein kann. Im Gegenteile können, wie wir alsbald sehen werden, sehr kleine Quanten von Reizstoffen eine bedeutende Geschwindigkeitserhöhung von Lebensvorgängen erzielen, während etwas größere Quanten entschieden hemmenden Einfluß haben. Es handelt sich bei den chemischen Reizwirkungen um ebenso häufige wie bedeutungsvolle Erscheinungen des pflanzlichen Stoffwechsels; denn die von der Pflanze resorbierten verschiedenartigen chemischen Materialien entfalten meistens nicht nur schlechthin Nähreffekte, d. h. dienen als Ersatzmaterialien, sondern bewirken gewöhnlich auch mehr weniger deutlich markierte Reizerfolge, welche von Qualität und Konzentration der resorbierten Stoffe abhängen. Die Pflanze ist in ihrer Wechselbeziehung zu den chemischen Einflüssen der Außenwelt eben geradeso ein reizbarer Organismus, wie bezüglich anderer äußerer Einwirkungen, und chemische Reizerfolge spielen in dem Wechselspiel zwischen den Stoffen der Außenwelt und dem Pflanzenorganismus eine außerordentlich wichtige Rolle. Dazu kommt noch, daß der Stoffwechsel selbst zahlreiche Reizstoffe erzeugt, welche unter bestimmten Bedingungen und in bestimmten Stadien des Lebens ihre Wirksamkeit hervortreten lassen. Es sind die ganzen chemischen Beziehungen der Pflanze zur Außenwelt, ihre ganze Ernährung, ein außerordentlich kompliziertes System von chemischen Reizen und Reizerfolgen.

Zum Teil sind die chemischen Reizwirkungen lange übersehen worden. Man hat sie am frühesten bei der Darreichung von Substanzen erkannt, welche im Leben der Pflanze unter natürlichen Verhältnissen nicht zur Resorption gelangen. In zahlreichen Fällen ist die Aufnahme der wirksamen Substanz die Ursache des langsamen oder raschen Todes der Pflanze, und man spricht herkömmlich von Gift und Vergiftung.

Diese letzteren Wirkungen waren es, welche zuerst das Augenmerk der experimentell tätigen Forscher erregten, und die Pflanzentoxikologie ist relativ früh in wissenschaftliche Bearbeitung gekommen. Nachdem Forscher wie Gehlen und Runge dazu aufgefordert hatten, lebende Organismen als „chemische Reagentien“ zu benützen (**2**), studierte 1824 Schreiber (**3**) eingehend die deletäre Wirkung der Blausäure auf Pflanzen, Marcet (**4**) prüfte viele Metallgifte und Alkaloide hinsichtlich ihrer Toxicität

---

1) Chemische Reizreaktionen: H. M. Richards, Science, *31*, 52 (1910). — **2**) Gehlen, Journ. f. Chem. u. Phys., *8*, 511 (Berlin 1809). F. Runge, Neueste phytochem. Entdeckungen, p. 65 (Berlin 1820). — **3**) Schreiber, Dissert. de acidi hydrocyanici vi perniciosa in plantas (Jena 1825). — **4**) F. Marcet, Ann. Chim. et Phys. (2), *29*, 200 (1825); Schweigg. Journ., *45*, 340, 385 (1825).

auf Gewächse, MAC CULLOCH (1) beobachtete die Abhaltung des Schimmels durch ätherische Öle, und viele Versuche verdanken wir weiter GOEPPERT (2), LEUCHS (3), SCHÜBLER und ZELLER (4); über giftige Gase arbeiteten TURNER und CHRISTISON (5), sowie MACAIRE (6); RUNGE (7) studierte das Verhalten der Mimosa gegen Gase und chemische Einwirkungen; auch BRACONNOT (8) und CHATIN (9) waren auf diesem Gebiete tätig. In diesen Arbeiten spielten die Fragen, ob die auf Tiere bereits in kleinen Gaben wirksamen Stoffe für Pflanzen ebenso toxisch seien, ob die für Tiere giftigen Stoffe überhaupt mit den für Pflanzen toxischen Substanzen zusammenfallen, und ob die von Pflanzen erzeugten Alkaloide für sie selbst toxisch seien, die Hauptrolle. So stützte auch TH. SCHWANN seine Ansicht, daß die Hefe ein pflanzlicher Organismus sei, wesentlich mit auf die Tatsache, daß Strychninsalze für Hefe weniger giftig sind als für Tiere.

Schon BRACONNOT (8) machte die Beobachtung, daß manche Gifte in kleinsten Mengen nicht schädlich wirken, sondern die vitalen Tätigkeiten erhöhen. Diese höchst wichtige Erscheinung wurde jedoch erst 1888 durch H. SCHULTZ (10) bei seinen Studien über Hefegifte in ihrer vollen Bedeutung erkannt. Denn ganz universell bringen bei gärender Hefe die heftigsten Giftstoffe in starker Verdünnung Steigerung der Gärtätigkeit und Zellvermehrung hervor; dieser Effekt tritt hervor bei $HgCl_2$ 1:500000—700000, Jod 1:600000, JK 1:100000, Br 1:300000, CrO_3 1:600000, Salicylsäure 1:4000, Ameisensäure 1:40000. Diese Wirkung als Wachstumsreiz kann eine verdünnte Giftstofflösung kaum anders bedingen, als daß durch das toxische Agens Gegenwirkungen im Organismus erzeugt werden, welche das Ziel verfolgen, das Gift unschädlich zu machen. So ist es zur Beurteilung der chemischen Reize ebenso wie auf anderen Gebieten der Reizphysiologie von fundamentaler Bedeutung sich stets zu vergegenwärtigen, daß ein äußerer Reiz eine Gegenaktion in selbstregulatorischem Sinne im Organismus hervorruft. Hatten wir in der Antitoxinbildung auf intravenöse Applikation von Toxinen hin bereits einen autoregulatorischen Prozeß ganz spezifischer Art vor uns, so stellen die stimulierenden Effekte verdünnter Giftlösungen offenbar generelle, nicht spezifizierte Entgiftungsaktionen vor. Chemische Reizwirkungen müssen natürlich nicht immer, indem sie die Produktion an Trockensubstanz bei einer Pflanze erhöhen, im allgemeinen auf alle Funktionen günstig wirken. So kommt es bei Pilzkulturen oft vor, daß der Reizstoff zwar starke Mycelbildung anregt, jedoch die Conidienbildung nicht fördert (11), und umgekehrt kann letztere auffallend begünstigt werden, ohne daß sich eine hervorragend starke Wirkung auf die Trockensubstanzmenge äußert.

Auf die stimulierenden Wirkungen der Giftstoffe im einzelnen werden wir noch an verschiedenen Stellen dieses Kapitels näher einzugehen haben.

---

1) MAC CULLOCH, Schweigg. Journ., *40*, 382 (1824). — **2)** H. R. GOEPPERT, Pogg. Ann., *14*, 243, 252 (1828); *15*, 487 (1829). — **3)** E. F. LEUCHS, Ebenda, *14*, 499 (1828); *15*, 153 (1829); *20*, 488 (1830). — **4)** G. SCHÜBLER u. ZELLER, Schweigg. Journ., *50*, 54 (1827). — **5)** E. TURNER u. R. CHRISTISON, Pogg. Ann., *14*, 259 (1828). — **6)** MACAIRE, Schweigg. Journ., *65*, 437 (1832); Pogg. Ann., *14*, 506, 514 (1828), Ann. Chim. et Phys. (2), *39*, 85 (1828). — **7)** F. RUNGE, Pogg. Ann., *25*, 334 (1832). — **8)** H. BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (3), *13*, 115 (1845); *14*, 114 (1845); *18*, 157 (1846). — **9)** A. CHATIN, Ebenda, (3), *23*, 105 (1848). — **10)** H. SCHULTZ, Pflüg. Arch., *42*, XI (1888). Arch. pathol. Anat., *113* (1877); Ärztl. Rdsch. (1902), p. 13. — **11)** Vgl. H. J. WATERMAN, Kgl. Akad. Amsterdam (Nov. 1912).

O. Loew (1) hat sich mit stimulierenden Mineralgiften (Rb, Fl, Mn) eingehend befaßt, Vinson (2) hat die Herbeiführung vorzeitiger Fruchtreife bei Diospyros Kaki und Dattel durch chemische Reizmittel studiert, und eine eingehende Behandlung des ganzen Themas enthält eine Arbeit von E. Br. Fred (3). Zur Sicherstellung stimulierender Wirkungen läßt sich die messende Verfolgung des Längenwachstums, der Atmung, Alkoholgärung oder selbst auch die Beobachtung der Schnelligkeit der Plasmaströmung in Gewebeschnitten (Vallisneria) leicht verwenden.

Faßt man die stimulierenden Reizwirkungen als Entgiftungserscheinungen auf, so gelangt man zu folgendem Schema der chemischen Reizerscheinungen:

A. Giftwirkung schwächer als Entgiftungswirkung: Stimulationseffekte.
B. Giftwirkung stärker als Entgiftungswirkung, jedoch nach Beseitigung der Giftlösung wieder Erholung eintretend: Lähmungs- und Narkoseeffekte.
C. Giftwirkung stärker als Entgiftungswirkung, nach Beseitigung der Giftlösung Absterben: Letale Effekte.

Lähmungseffekte und Narkose sind bei Pflanzen kaum zu trennen. Man könnte den Ausdruck „Narkose" nicht nur für die Wirkung bestimmter Stoffe (Alkohol, Äther, Chloroform usw.) verwenden, sondern allgemein für die Gifteffekte, welche Bewegungserscheinungen stärker betreffen als andere Lebensfunktionen.

Lähmungseffekte und Narkose stellt man einfach und sicher an der temporären Hemmung von Längenwachstum oder Plasmaströmung fest. Vandevelde (4) hat jene Giftkonzentration, welche durch Beseitigung der toxischen Lösung nicht mehr in ihren toxischen Wirkungen vom Organismus überwunden werden kann, als „kritischen Punkt" der toxischen Lösung bezeichnet. Um diesen Punkt (letale Grenze) zu bestimmen, kann man einmal das Aufhören der Plasmolysierbarkeit oder den Austritt von Zellinhaltsstoffen benützen. Die Plasmolysierfähigkeit kann man nach dem Vorgange von Verschaffelt und Stracke (5) durch eine Wägungsmethode untersuchen, wobei man feststellt, ob die Organe nach Applikation der Giftlösung noch an Gewicht zunehmen, wenn man sie nach vorherigem Einlegen in Salpeterlösung in Wasser deplasmolysiert. Den Austritt von Gerbstoff aus abgetöteten Zellen kann man leicht durch den negativen Ausfall der „Aggregationsmethode" durch 0,2%iges Coffein oder 0,1%iges NH_3 sicherstellen (6). Bei Mikroben bleibt nur die Feststellung der Entwicklungshemmung. Man bringt das Material auf feinen Platindrähten oder auf gut gereinigten Granaten angetrocknet (die früher beliebten Seidenfäden sind nicht empfehlenswert) in die Lösung und impft sodann mit diesem eine bestimmte Zeit vorbehandelten Material einen geeigneten Nährboden (7).

---

1) O. Loew, Landw. Jahrb. (1903). — 2) A. E. Vinson, Science, *30*, 604 (1909); Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 208 (1910). — 3) E. Br. Fred, Zentr. Bakt. II, *31*, 185 (1911). Ferner Hüne, Zentr. Bakt. I, Orig. *48*, 135 (1909), wo die in Rede stehenden Erscheinungen als „Arndtsches Gesetz" bezeichnet werden (Arndt, Biolog. Studien I, Das biolog. Grundgesetz [Greifswald]). — 4) A. J. Vandevelde, Bull. Assoc. Belg. Chim., *17*, 253 (1903). — 5) E. Verschaffelt, Akad. Amsterdam (1904), p. 855. G. J. Stracke, Arch. Néerland. (2), *10*, 8 (1905). — 6) F. Czapek, Ber. Botan. Ges. (1910), V. Üb. eine Methode z. direkt. Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut (Jena 1911). — 7) Methodisches bei H. Führer in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *5*, I, 9 (1911).

War schon durch die Erkenntnis, daß starke Gifte in sehr kleinen Konzentrationen als wachstumsfördernde Einflüsse wirken können, der Kontrast zwischen Giften und nützlichen Stoffen beträchtlich gemildert worden, so wurde die Alteration des Begriffes „Gift" noch größer durch die weittragende Entdeckung, daß bei Bacterien mitunter sonst allgemein als gute Nährstoffe bekannte Substanzen heftig toxisch wirken können. Winogradsky und Omelianski (**1**) konstatierten, daß die Salpeter bildenden Mikroben durch Zucker schon in so kleinen Konzentrationen (0,2 %) geschädigt werden, wie wir sie nur bei starken Antisepticis deletär wirksam finden; auch für das Ammoniak wurde in anderen Fällen eine stark toxische Wirkung sichergestellt. Versuche, die ich durch E. Kohn (**2**) anstellen ließ, ergaben, daß diese Erscheinungen nicht isoliert dastehen, sondern in geringerem Grade bei vielen anderen Bacterien wiederkehren. So wächst Urobacillus Pasteurii nicht mehr in 3 %igem, Micrococcus aquatilis nicht mehr in 5 %igem Traubenzucker. Viele in reinem Quellwasser verbreitete Mikroben werden durch 10 bis 15 %ige Glucose gehemmt, so daß man sie wohl als zuckerfeindliche Formen bezeichnen muß, und sie als „saccharophobe Mikroben" mit den „aerophoben" Bacterien in eine Parallele bringen kann. Andererseits gedeihen Schwefelbacterien bei Gegenwart von solchen Mengen SH_2, wie sie andere Organismen nicht vertragen würden. Es kann uns aber auch das Beispiel der Tötung von Anaeroben durch den normalen Sauerstoffgehalt der Luft zeigen, daß es nicht allein auf spezifische Wirkungen bestimmter Substanzen, sondern auch auf Wirkungen bestimmter Konzentrationen ankommt, wenn wir toxische Erscheinungen wahrnehmen, und es kann eine Substanz sehr wohl in bestimmten Konzentrationen als Nährstoff wirken, während sie in anderen heftige toxische Wirkungen entfaltet.

Es wird demnach passender von „Giftwirkungen" als von Giften schlechthin zu sprechen sein, nachdem dieselbe Substanz unter verschiedener Anwendungsweise und bei verschiedenen Organismen toxische oder nährende Wirkungen besitzen kann. In manchen Fällen ist es experimentell gelungen, die Ursache der verschiedenen Wirkung aufzuklären. So ist bei den Mißerfolgen, Schimmelpilze durch essigsaures Ammonium zu ernähren, nachweislich die hydrolytische Spaltung des Acetats der hemmende Faktor und man kann durch Hinzufügen hinreichender Säuremengen das Pilzwachstum in Gang bringen (**3**). Die Wirkung von Säuren auf Keimwurzeln wird nach eigenen Erfahrungen durch gleichzeitige Sauerstoffentziehung auf das Doppelte gesteigert, und ebenso ist die Wirkung von Kaliumcyanid bei beschränkter Sauerstoffzufuhr erhöht.

Findet man in speziellen Fällen, daß ein sonst heftiges Gift keine Wirkung entfaltet, so muß natürlich zunächst geprüft werden, ob der Stoff überhaupt in die Zellen eindringen kann. Selbst generelle Gifte, wie Kupfersalze, müssen nicht in allen Fällen die Zellhäute und das Plasma leicht passieren, denn Szücs (**4**) konnte zeigen, daß die Gegenwart einer bestimmten Konzentration von Aluminiumsalzen ausreicht, um Kupfersalze völlig zu entgiften. Solche Antagonismen scheinen in der Tat bei Giftwirkungen, besonders mineralischer Stoffe, aber auch von

---

1) Winogradsky u. Omelianski, Zentr. Bakt. II, *5*, 334 (1899). — **2**) Ed. Kohn, Ebenda, *16*, 690 (1906); *17*, 446 (1906); *23*, 126 (1909). F. Czapek, Festschr. f. Chiari (Wien 1908), p. 157. — **3**) Ed. Kohn u. F. Czapek, Hofmeisters Beitr., *8*, 302 (1906). — **4**) J. Szücs, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 85 (1912).

Alkaloiden und Teerfarbstoffen, nach den im Prager Institut von SZÜCS und ENDLER (1) ausgeführten Untersuchungen eine große Rolle zu spielen.

Bei der physikalisch-chemischen Prüfung der Frage, welche Vorgänge bei der Aufnahme von Giften in die Zelle hauptsächlich in Betracht kommen, hat man besonders die Verteilung des Giftstoffes nach dem Löslichkeitsverhältnis in Außenmedium und Zellmedien, und die Adsorption durch die Zellsubstanzen einer genaueren Untersuchung unterzogen. H. MEYER und seine Schüler (2) haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, wie stark die narkotischen Effekte von Alkoholen usw. mit der Größe des Teilungsquotienten oder des Verhältnisses der Löslichkeit des Narkoticums in Öl und Wasser koincidiert, und es wurde bekanntlich darauf eine Theorie der Narkose aufgebaut, welche die Ansammlung der Narkotica im lipoidreichen Zentralnervensystem zur Grundlage hat. Andererseits war man bereits durch die enorme Giftigkeit von äußerst verdünnten Metall- und Farbstofflösungen auf lebende Zellen (NÄGELIS oligodynamische Erscheinungen, Giftwirkungen destillierten Wassers durch Cu-Spuren) auf die Bedeutung von Speicherung von Giftstoffen durch Adsorption hingelenkt worden. Es gelingt auch in der Tat durch Zusatz wirksamer Adsorbentien (Seesand) die Wirkung von Cu herabzusetzen (3) und Eiweiß-Gegenwart vermindert nach BORUTTAU (4) erheblich die Giftwirkung von Arsentrichlorid. Allgemein ist die Wirkung von Giften eine Funktion von Konzentration und Zeit; sehr verdünnte Lösungen gestatten häufig in sehr langer Zeit den letalen Effekt herbeizuführen, ebenso wie konzentriertere in kurzer Zeit. Dabei nimmt bei zunehmender Konzentration die Giftwirkung stark verdünnter Lösungen in exponentiellem Verhältnisse zu. Gerade dieses Verhalten ist aber für Adsorptionskurven charakteristisch. WO. OSTWALD (5) hat es zuerst versucht, eine einfache Adsorptionsformel der Form $a = k \cdot c^m$ auf die Giftwirkungen anzuwenden. Setzt man den reziproken Wert der Lebensdauer t der Zellen, oder die Giftwirkung gleich a, die Konzentration einer giftigen Salzlösung gleich c, so stimmt die Gleichung $\frac{1}{t} = k \cdot c^m$ in ihrer logarithmierten Form $\log t + m \log c = \log k$ sehr gut mit den aus dem Versuchsmaterial gewonnenen graphischen Darstellungen überein. Man erhält den geradlinigen Verlauf in beiden Fällen. Wenn auch eine dem Adsorptionsgesetz ähnliche Beziehung das äußere Bild des Vorganges beherrschen sollte, so ist natürlich damit noch immer nicht eine tiefere Einsicht in den Prozeß gewonnen. OSTWALD (6) hat sich denn auch später veranlaßt gesehen für die Wirkung subnormaler Salzlösungen die Formel $\frac{1}{T} = \frac{k}{c^m}$ aufzustellen, während die Gleichung $\frac{1}{T} = k\,(c - n)^m$ die Wirkung von Salzüberschüssen illustrieren soll; n wäre die in den Geweben normalerweise adsorbierte Salzmenge. Übrigens haben sich HARRIET CHICK (7) bezüglich des Absterbens von Bacterien in Desinfektionsmitteln, BLACKMAN und MISS N. DARWIN (8)

---

1) J. ENDLER, Biochem. Ztsch., *42*, 440; *45*, 359 (1912). — 2) H. H. MEYER, Arch. exp. Path. Pharm., *46*, 338 (1901). — 3) R. FITCH. Ann. mycol., *4*, 313 (1906). — 4) H. BORUTTAU, Biochem. Ztsch., *43*, 418 (1912). — 5) WO. OSTWALD, Pflüg. Arch., *120*, 19 (1907). — 6) WO. OSTWALD u. A. DERNOSCHECK, Koll. Ztsch., *6*, 297 (1910). — 7) HARRIET CHICK, Journ. of Hyg. (Jan. 1908). — 8) BLACKMAN, British Association (Sept. 1908).

für die Wirkungen auf höhere Pflanzen, HARVEY (1) für die Giftwirkungen auf Chlamydomonas gleichfalls für die Parallele mit Adsorptionsisothermen ausgesprochen, und ebenso HERZOG (2) hinsichtlich der Giftwirkungen auf Hefe. Identisch mit dieser Auffassung ist auch die Darlegung von PAUL, BIRSTEIN und REUSS (3) über die Desinfektionswirkung von Säuren auf Bacterien. Diese Autoren formulieren ihr Resultat dahin, daß „die Desinfektionsgeschwindigkeitskonstante K, welche den Verlauf der Abtötung der Bacterien durch ein gelöstes Desinfektionsmittel zum Ausdruck bringt, nicht direkt proportional der Konzentration dieses Stoffes sei, sondern einer konstanten Potenz der Konzentration". Den Exponenten dieser Potenz bezeichnen sie als „Konzentrationsexponent".

Ohne Zweifel wird man die Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für die Wirkung chemischer Reizstoffe auch für den oft konstatierten Einfluß der Temperatur auf Vergiftungseffekte im Auge behalten müssen. Dieser Gesichtspunkt ist bisher nur in der Arbeit von MADSEN und NYMAN (4) über die Wirkung von Desinfektionsmitteln auf Milzbrandsporen zur Geltung gebracht worden. Mit Hilfe der Formel von ARRHENIUS für Reaktionsbeschleunigungen durch die Temperatur wird die Gleichung $\frac{K_1}{K_2} = \frac{\mu}{e^R} \frac{T_1 - T}{T_1 T_2}$ aufgestellt, worin der Exponent $R = 2$ gesetzt werden kann. Temperaturerhöhung steigert sehr allgemein die Giftwirkungen (5), und man kann z. B. die Chloroformnarkose unter Anwendung von Temperaturen nahe an Null derart abschwächen, daß schädliche Nachwirkungen nicht auftreten (6). Zahlreiche Angaben über die Steigerung der Giftwirkung durch höhere Temperaturen hat in neuerer Zeit ZEHL (7) geliefert. Nach BROOKS (8) kommt es bei Schimmelpilzen vor, daß in der Nähe des Wachstumsoptimums die Giftwirkung am geringsten erscheint. Versuche von KREHAN im Prager Laboratorium lassen für die Blausäure vermuten, daß sehr verdünnte Lösungen bei niederer Temperatur stärkere Effekte äußern als bei höheren Temperaturen.

Der kolloidale Zustand von Giftlösungen scheint nach HAUSMANN (9) keine besondere Einflußnahme auf den Effekt zu entfalten. Das kolloidale Colchicin wirkt bei erhöhter Temperatur bedeutend stärker.

Das verschiedene Verhalten lebender Zellen gegen chemische Reizstoffe bei verschiedener Temperatur führt uns bereits in das Gebiet jener komplizierten Erscheinungsgruppe, die man als „Resistenz gegen Gifte" bezeichnet. Fraglos spielen kolloidale Zustandsänderungen (Koagulation) auf dem Gebiete der Giftwirkung eine große Rolle, und wir dürfen voraussetzen, daß jene Faktoren, welche Koagulationen erschweren, auch die Resistenz gegen Gifte erhöhen. Dies ist, wie die Untersuchungen von KURZWELLY (10) gezeigt haben, bezüglich der Wasserarmut der Organe augenscheinlich richtig, denn in exsiccatortrockenem

---

1) H. W. HARVEY, Ann. of Botan., *23*, 181 (1909). — 2) R. O. HERZOG u. R. BRETZEL, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 221 (1911). — 3) TH. PAUL, G. BIRSTEIN u. A. REUSS, Biochem. Ztsch., *29*, 202 (1910). Vgl. auch H. BECHHOLD, Koll. Ztsch., *5*, 22 (1909). Eine andere Auffassung vertritt H. REICHENBACH, Ztsch. Hyg., *69*, 171 (1911). — 4) TH. MADSEN u. M. NYMAN, Ztsch. Hyg., *57*, 388 (1907). — 5) W. KORENTSCHEWSKY, Arch. exp. Path., *49*, 7 (1903). — 6) F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Botan., *27*, 277 (1895). — 7) B. ZEHL, Ztsch. allgem. Physiol., *8*, 140 (1908). — 8) C. H. BROOKS, Botan. Gaz., *42*, 359 (1906). — 9) W. HAUSMANN u. W. KOLMER, Biochem. Ztsch., *3*, 502 (1907). — 10) W. KURZWELLY, Jahrb. wiss. Botan., *38*, 291 (1902).

Zustande lassen sich Samen, Pilzconidien, Bacterien mit verschiedenen, sonst rasch tödlichen Giften, lange Zeit ohne Schaden behandeln. Dabei wird die Wirksamkeit dampfförmiger Agentien jedoch weniger herabgesetzt als die Wirkung flüssiger Giftstoffe. Der relativ geringe Einfluß des absoluten Äthylalkohols erklärt sich aus der stark wasserentziehenden Wirkung dieses Agens. Exsiccatortrockene Hefezellen kann man stundenlang in absolutem Alkohol kochen und sie nehmen, in Wasser gebracht, ihre normale Form wieder an. Trockene Aspergillusconidien wurden ohne Schaden ein Jahr in flüssigem Chloroform aufbewahrt und Phycomycessporen behielten ihre Keimfähigkeit in absolutem Alkohol sogar länger als bei lufttrockener Aufbewahrung. Hier ist allerdings in sämtlichen Fällen das Plasma in einen Starrezustand übergetreten, welcher die Lebensfunktionen auf ein minimales Maß herabgedrückt hat. Man kann aber durch langsame Steigerung des osmotischen Wertes im umgebenden Milieu, wie wir noch hören werden, auch bei wachsenden Zellen mitunter die Wasserentziehung sehr weit treiben. Leider sind Versuche über Giftresistenz an derartigem, z. B. an konzentrierte Mineralsalzlösungen akkommodiertem Material bisher nicht angestellt worden. Wenn solche Wirkungen auf die Widerstandskraft gegen Gifte ganz generelle genannt werden müssen, so gibt es andererseits auch sehr spezifizierte Resistenz gegen Gifte. Schon bei den Schwermetallen erfahren wir, wie CLARK (**1**) zeigte, von solchen Differenzen, so daß Silber für den einen Schimmelpilz (Oedocephalum), Quecksilber für den anderen (Aspergillus) giftiger wirkt. Besonders für das Kupfer ergaben sich merkwürdige Unterschiede, die so weit gingen, daß PULST (**2**) Penicillium noch in 21%igem $CuSO_4$ züchten konnte.

Für Oxalsäure und Alkohol hat VERSCHAFFELT (**3**) die Fragen der spezifischen Giftresistenz erläutert. Da es sich sehr allgemein erreichen läßt, daß sich ein Organismus an bestimmte sonst letale Giftdosen durch allmähliche Steigerung der wiederholt dargereichten Mengen gewöhnt oder anpaßt, so kann von einer scharfen Abgrenzung der Begriffe „Giftresistenz“ und „Gewöhnung an Gifte“ nicht die Rede sein. Die Resistenz ist vielmehr veränderlich und kann durch Darreichung der Stoffe auf experimentellem Wege auch künstlich erzielt werden. Die Gewöhnung an Gifte hat eine reiche Literatur auf tier- und pflanzenphysiologischem Gebiete (**4**). Selten handelt es sich um Erscheinungen, welche sich über das Individualleben hinaus auf eine Reihe von Generationen erstrecken. Man kann an farbstoffbildenden Bacterien, welche ihre Pigmentbildung anfangs unter der Wirkung der Gifte einbüßen, die zunehmende Gewöhnung an dem Wiedererscheinen des Farbstoffes bequem verfolgen. Mikroben wurden an eine ganze Reihe von Giften akklimatisiert; diese künstlich erzielte Resistenz bezieht sich jedoch nur auf einen einzelnen bestimmten Giftstoff (**5**) und erlischt einige Zeit nach der Überimpfung

---

1) J. F. CLARK, Botan. Gaz., *28*, 289 (1899); Journ. Physic. Chem., *3*, 263 (1899). — **2**) C. PULST, Jahrb. wiss. Botan., *37*, 205 (1902). — **3**) E. VERSCHAFFELT, Ann. Jard. Botan. Buitenzorg (2), Suppl. *3*, 531 (1909). Von weitergehendem Interesse ist die Giftfestigkeit vieler Tiere gegen Atropin. Beim Menschen zeigt sich die gleiche Resistenz bei Erkrankung an Morbus Basedowii. P. FLEISCHMANN, Ztsch. klin. Med., *73*, III/IV (1912). — **4**) W. HAUSMANN, Ergebn. d. Physiol., *6*, 58 (1907). W. BENECKE, Lafars Handb. d. techn. Mykologie, *I*, 482 (1907). MORGENROTH, Zentr. Physiol. (1912), p. 730. — **5**) P. W. BUTJAGIN, Zentr. Bakt. II, *27*, 217 (1910). H. NEUHAUS, Arch. int. pharmacodyn. (1910), p. 393. L. MASSON, Compt. rend., *150*, 189 (1910).

auf giftfreie normale Nährböden. Nach REGENSTEIN (1) läßt sich die Giftigkeitsgrenze für Phenol bei Staphylocokken auf den 1,7 fachen Betrag, für Sublimat auf den 1,3 fachen Betrag erhöhen; bei Bact. coli wurde für Sublimat der 1,6 fache Betrag erreicht. PULST hatte auch bei Schimmelpilzen Erfolg bei seinen Versuchen giftfeste Stämme zu züchten. Doch sind derartige Resultate, wie die widersprechenden Erfahrungen von PAUL und KRÖNIG (2) einerseits und BUTJAGIN andererseits beweisen, nur bei bestimmten Arten zu erhalten und nicht allgemein erzielbar. Worauf im einzelnen die Giftfestigkeit beruht, ist Aufgabe spezieller Untersuchungen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in bestimmten Fällen unter dem Einflusse des Giftes die Plasmahaut Änderungen ihrer Permeabilität erfährt, wie es PULST aus seinen Versuchen über Kupferdarreichung an Penicillium schloß, weil er im Innern der Zellen kein Cu nachweisen konnte.

Man wird diesen Ausführungen entnehmen können, daß der von O. LOEW (3) aufgestellte Begriff „verschieden resistentes Protoplasma“ sich in vielen Fällen näher analysieren läßt, und daß viele Faktoren am Zustandekommen der Giftresistenz beteiligt sein müssen. Selbstverständlich kann auch nach der Art der Applikation die Wirkung eines Giftstoffes bedeutend verschieden ausfallen. So sollen nach BARBER (4) in der Tat Gifte, wie Hg, Cu-Salze, Chinin, Strychnin, in die Zellhöhlung von Nitella, injiziert, relativ schwache Effekte auf das Plasma äußern, während $HgCl_2$, OsO_4, Chloroform sehr intensiv wirkten.

Der Chemiker kann natürlich von seinem Standpunkte aus die Giftwirkungen nach chemischen Prinzipien klassifizieren, und wir können so mit O. LOEW (5) von katalytischen, von durch Salzbildung und durch Substitution wirkenden Giften reden. Damit ist jedoch nur der durch den direkten chemischen Eingriff bedingte Vorgangskomplex näher charakterisiert, welcher wohl gegebenenfalls an sich den Tod herbeiführen kann, aber nicht direkt töten muß. Die wichtigsten Wirkungen der Gifte dürften wohl verschiedenartige Eiweißfällungen und Koagulationen, sowie Beeinflussung der Oxydationsvorgänge in der Zelle sein (6). Der Tod der Zelle kann jedoch ebensogut erst durch sekundäre Wirkungen eintreten. Da wir es fast immer mit einem komplizierten Spiele von Wechselwirkungen zu tun haben, wenn sich toxische Einflüsse in der Zelle entfalten, so erscheint es berechtigt, auch die Giftwirkungen in ihrer Gesamtheit als chemische Reizaktionen zu betrachten, bei denen der Effekt nicht nur von dem Stoff und seiner Quantität, sondern ebensosehr von der affizierten Zelle abhängt.

Die Toxikologie ist für das Gesamtgebiet der Biochemie äußerst fruchtbar und lehrreich, da sich im normalen Leben der Zelle zahllose Vorgänge abspielen, welche als chemische Reizprozesse viele Ähnlichkeiten mit den im Experiment künstlich erzielten Erscheinungen haben. Auch im normalen Leben der Zelle dürfte es oft nötig sein, durch passende Einrichtungen, selbstregulatorische Vorgänge, Giftwirkungen

---

1) H. REGENSTEIN, Zentr. Bakt. I, *63*, 281 (1912). — 2) TH. PAUL u. B. KRÖNIG, Ztsch. physik. Chem., *21*, 414 (1896); Ztsch. Hyg., *25*, 1 (1897). — 3) O. LOEW, Pflüg. Arch., *35*, 509 (1885). — 4) M. A. BARBER, Journ. Infect. Diseas., *9*, 117 (1911). — 5) O. LOEW, Natürl. System d. Giftwirk. (1887); Pflüg. Arch., *40*, 438 (1887). — 6) Vgl. dazu O. WARBURG u. R. WIESEL, Pflüg. Arch., *144*, 465 (1912).

auszuschalten, und wenn toxische Phenole, Terpene in impermeable Vacuolenhäute eingeschlossen werden, damit sie das Protoplasma nicht schädigen, so setzt dies sehr komplizierte Tätigkeiten voraus. Unter Umständen werden aber kleine Mengen toxisch wirkender Stoffe auch im normalen Leben als Stimulantia verwendet werden, welche gewisse Funktionen quantitativ beeinflussen können. Es erscheint bei Beachtung dieser Verhältnisse daher kaum empfehlenswert, mit REINITZER (1) die toxisch wirkenden Stoffwechselprodukte als „Ermüdungsstoffe“ zu bezeichnen, und ihnen nur die eine Rolle zuzuschreiben, die Lebenstätigkeit des Plasmas der sie erzeugenden Zellen zu hemmen und zu lähmen. Im Gegensatze zu dieser Auffassung muß die Zelle als ein bis zum äußersten selbstregulatorisch wirksamer Organismus gelten.

Näher auf das Thema der Giftwirkungen einzugehen, ist hier nicht beabsichtigt, zumal PFEFFER (2) eine treffliche Darstellung der prinzipiellen Momente der Giftlehre gegeben hat.

In viel weniger engem Konnex mit den bisher ausgebildeten Methoden und Problemen der Biochemie stehen die übrigen chemischen Reizwirkungen, welche in neuerer Zeit aufgedeckt worden sind, die chemischen Richtungsreize und formativen Reize. Teilweise, wie bei den Gallenbildungen, welche auf katalytisch wirkende Stoffe zu beziehen sind, welche mit dem Ablegen des Gallinsekteneies in die pflanzlichen Gewebe eingeführt werden, kennen wir nicht einmal die den Reizerfolg auslösende Substanz. Eingehendere Darlegungen über die Prinzipien der Forschung auf dem Gebiete der chemischen Reizphysiologie zu geben, würde vom Zweck des Buches, die Anwendung chemischer Methoden zur Aufhellung physiologischer Probleme vorzuführen, viel zu weit ablenken. In der vorliegenden Übersicht empfiehlt es sich, bei dem derzeitigen Stande der Wissenschaft höchstens eine Scheidung in qualitative Reizerfolge, d. h. solche, welche in dem Auftreten neuer Qualitäten, Funktionen, Gestaltformationen gipfeln, und in quantitative Erfolge, d. h. Steigerungen und Lähmungen fortlaufender Funktionen, vorzunehmen. Diese Trennung ist rein äußerlich und bezweckt keine Sonderung tiefgreifend differenter physiologischer Vorgänge. Sie gestattet es aber, den Einfluß chemischer Faktoren auf die Tätigkeiten der lebenden Pflanze übersichtlich vorzuführen.

§ 2.

Chemische Reizerfolge bei der Alkoholgärung.

Untersuchungen über die Wirkungen verschiedener Substanzen, besonders verschiedener Antiseptika und Gifte auf die Alkoholhefen, liegen schon aus älterer Zeit vor, und bereits SCHWANN versuchte die Wirkung von Strychninsalzen auf gärende Hefe. Doch wurde bis auf die neuere Zeit, z. B. in der 1879 erschienenen umfassenden Arbeit von WERNEKE (3) nur die letale Dosis der Antiseptica festgestellt, andererseits die Wirkung auf Alkoholgärung, Vermehrungsenergie der Hefezellen ungenügend gesondert. Nachdem HEINZELMANN (4) eine stimulierende Wirkung kleiner Salicylsäurequantitäten auf die Gärkraft der

---

1) F. REINITZER, Ber. Botan. Ges., *11*, 531 (1893). — 2) W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *II*, 332 (1901), und die daselbst zitierten Handbücher der Toxikologie. — 3) W. WERNEKE, Just botan. Jahresber. (1879), *I*, 537; Diss. v. Dorpat. — 4) G. HEINZELMANN, Ztsch. Spiritusindustrie (1882), p. 458.

Hefe, Marcacci (1) analoge Wirkungen durch sehr kleine Alkaloidgaben festgestellt hatte, konnte 1888 H. Schultz (2) feststellen, daß es eine sehr allgemeine Wirkung toxischer Substanzen ist, in sehr kleinen Dosen die Gärtätigkeit zu erhöhen. Schultz ließ die mit den Zusätzen versehenen Proben bei 21° in geschlossenen Gefäßen keimen und maß den Druck der entwickelten CO_2. So erzeugte $HgCl_2$ in einer Konzentration von 1:500000 deutliche Erhöhung der Gärtätigkeit, welche nach 3 Stunden etwa auf die normale Höhe zurückkehrte. Jod übte die steigernde Wirkung in Konzentrationen 1:600000 aus, ebenso JK 1:100000, Brom 1:300000. arsenige Säure 1:40000, Chromsäure 1:3000 bis 20000, Natriumsalicylat 1:4000, Ameisensäure 1:10000. Eine Wirkung des Salzgehaltes des Wassers wurde mehrfach beobachtet [Hayduck, Saare (3)], so daß nicht nur Giften eine stimulierende Wirkung auf die Gärung zuzuschreiben ist. Die Versuche von Schultz waren noch mehrdeutig in bezug auf die Natur des Reizerfolges und entschieden nicht näher über den Anteil der Vermehrungsenergie und der Gärtätigkeit. Die Gärtätigkeit ohne Zunahme der Zellvermehrung zu steigern vermag aber in erster Linie eine vermehrte Zymaseproduktion. Daß die chemischen Reizmittel die Zymaseproduktion steigern, wird durch die Erfahrungen von Effront (4) über die Wirkung der Fluoride auf Alkoholhefen wahrscheinlich gemacht. Denn es schwächen verdünnte Fluoridlösungen mit steigender Konzentration immer mehr die Vermehrungsintensität der Hefe. Ein Gehalt von 0,3 g NaFl in 100 ccm Würze hebt die Sprossung der Hefe ganz auf, ohne noch die Alkoholproduktion zu hemmen. Auch ist es beachtenswert, daß sehr viele der als Stimulantia erkannten Stoffe die katalytische Wirkung kolloidaler Platinlösungen hemmen, und wahrscheinlich in erster Linie als Enzymgifte oder Enzymparalysatoren wirken, und man hätte anzunehmen, daß die Hefezelle auf die Paralysierung ihrer Zymase mit einer Mehrproduktion von Enzym im selbstregulatorischen Wege antwortet. Analoge Erscheinungen bietet ja auch die von Katz (5) festgestellte Mehrproduktion von Diastase bei Aspergillus, welche eintritt, sobald man durch Tanninzusatz einen Teil des Enzyms dauernd in feste Bindung bringt. Biernacki (6) bestätigte die stimulierende Wirkung kleiner Gaben von Hefegiften vollständig und fand, daß die organischen Stoffe hierbei besonders prägnante Resultate geben.

Die kritischen Werte für die einzelnen auf Hefe wirksamen Reiz- und Giftstoffe wurden in neuerer Zeit in einer Anzahl experimenteller und zusammenfassender Arbeiten ermittelt, von denen hier nur die Arbeiten von Wehmer (7), Will (8) und Bokorny (9) angeführt seien; bei Wehmer finden sich auch Hemmung der Gärwirkung und Hemmung der Sprossungsenergie sorgfältig auseinandergehalten; der Hemmungswert hängt natürlich auch von dem Verhältnis der ausgesäten Zellenzahl zum Volumen des Nährsubstrates ab, weswegen mit Kulturen von

---

1) A. Marcacci, Chem. Zentr. (1887), p. 248. — 2) H. Schultz, Pflüg Arch., *42*, 517 (1888). — 3) Saare, Woch.schr. f. Brauerei (1885), p. 367. — 4) J. Effront, Bull. Soc. Chim. (3), *5*, 705 (1891); Ebenda, p. 476; Compt. rend., *117*, 559. Vgl. auch Arthus u. A. Huber, Ebenda, *115*, 839. Effront, Mon. scient (4), *19*, 19 (1905). — 5) J. Katz, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 613 (1898). — 6) E. Biernacki, Pflüg. Arch., *49*, 112 (1891). — 7) C. Wehmer, Ztsch. Spiritusindustrie, *24*, Nr. 14 (1902). — 8) H. Will, Ztsch. ges. Brauwesen, *16*, 150, 411 (1893). — 9) Th. Bokorny, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg., *36*, 1573 (1896).

gleicher Zellenzahl gearbeitet werden muß, wenn man streng vergleichbare Resultate erhalten will.

Von den einzelnen Daten mögen hier nur wenige bemerkenswerte angeführt werden, und im übrigen muß auf die zusammenfassenden Darstellungen in der Literatur (**1**) verwiesen werden. Aus praktischen Gründen wurde die Wirkung von SO_2 auf Hefegärung öfters untersucht und es hat sich ergeben, daß Akklimatisation stattfinden kann (**2**). Arseniate und Arsenite beschleunigen die Gärung in Hefepreßsaft (**3**). Natriumselenit bedingt nach KORSAKOW (**4**) wohl bei Zymin Gärungsstillstand, nicht aber bei lebender Hefe. Die Schädigung der Hefegärung durch Metalle hat praktische Wichtigkeit für Gärbetriebe und erfuhr von NATHAN (**5**) ein eingehendes Studium. $CuSO_4$ wurde besonders häufig untersucht [KRÜGER (**6**)]. Schon BIERNACKI (**7**) fand, daß $CuSO_4$ von Verdünnungen zu 1 : 600 000 an stimulierend wirkt, bis zu Konzentrationen von 1 : 4000. Höhere Konzentrationen verzögern und hemmen die Gärtätigkeit (**8**). Nach KAYSER (**9**) fördern verdünnte Mangansalzlösungen Alkoholgärung deutlich. Derselbe Autor (**10**) studierte Stimulation und Giftwirkung der Uranverbindungen auf die Alkoholgärung. Die Wirkung freier Säuren, also des Wasserstoffions, ist ziemlich intensiv, soweit die Gärung in Betracht kommt. Das Wachstum und die Lebensfähigkeit der Hefe wird erst durch $^{M}/_{9}$ bis $^{M}/_{10}$ Mineralsäure gehemmt. Die Alkoholgärung sah KUHN (**11**) schon durch 0,02%ige HCl unterdrückt. Nach ROSENBLATT (**12**) wird die Hemmungsgrenze von Säure bei Gegenwart von 10—12 % Rohrzucker stark nach oben verschoben, so daß erst konzentriertere Säuren hemmen. Verschiedene organische Säuren wurden von LAFAR (**13**) und von MEISSNER (**14**) geprüft. Der erstgenannte Forscher fand von 15 Heferassen in 0,8%iger Essigsäure alle wirksam, in 0,9%iger Essigsäure alle bis auf eine, in 1%iger Säure aber nur noch drei gärtätig. Sehr wertvolle Belege dafür, daß die Säuren die alkoholische Gärung parallel ihrem Dissoziationsgrad beeinflussen, hat BIAL (**15**) geliefert. Zusatz eines Neutralsalzes mit demselben Anion (NaCl bei HCl-Darreichung) setzt die physiologische Wirkung der Säure ebenso herab, wie die $H^{\cdot}$ Konzentration nach der Ionentheorie herabgedrückt sein muß. Kieselfluorwasserstoffsäure und Ameisensäure sind zusammen nach JACQUEMIN (**16**) stärker wirksam als jede Säure für sich allein.

REGNARD (**17**) hat die Wirkung der einwertigen Alkohole auf die Hefegärung verglichen und das Gesetz von RABUTEAU von der Zunahme der Toxicität der Alkohole mit dem Molekulargewicht bestätigt gefunden. Der kritische Wert wurde unter den angewendeten Bedingungen gefunden für

---

1) Besonders F. LAFAR, Handb. d. techn. Mykol., *IV*, 126 (1907). — **2**) P. MARTINAUD, Compt. rend., *149*, 465 (1909). E POZZI ESCOT, Chem. Zentr. (1910), *I*, 1276. K. KROEMER, Landw. Jahrb., Erg.-Bd. *I* zu *43*, 170 (1912), fand Weinhefen gegen SO_2 resistenter als Apiculatushefe und Torula. — **3**) A. HARDEN u. W. J. YOUNG, Proceed. Roy. Soc. B., *83*, 451 (1911). — **4**) M. KORSAKOW, Ber. Botan. Ges., *28*, 334 (1910). — **5**) L. NATHAN, Zentr. Bakt. II, *15*, 349 (1905); *16*, 482 (1906). — **6**) F. KRÜGER, Ebenda, II, *1*, 10 (1895). — **7**) E. BIERNACKI, Pflüg. Arch., *49*, 112 (1891). — **8**) PICHI u. ROMMIER, Compt. rend., *102*, 536 (1890); *110*, 536. — **9**) E. KAYSER u. H. MARCHAND, Compt. rend., *145*, 343 (1907). — **10**) E. KAYSER, Ebenda, *155*, 246 (1912). — **11**) F. KUHN, Ztsch. klin. Med., *21*, V/VI (1892). — **12**) ROSENBLATT, Compt. rend., *149*, 309 (1909); *150*, 1363 (1910). — **13**) LAFAR, Landw. Jahrb. (1895), p. 445. — **14**) R. MEISSNER, Koch Jahresber. Gärungsorg. (1897), p. 102. — **15**) M. BIAL, Ztsch. physik. Chem., *40*, 513 (1903). — **16**) G. JACQUEMIN, Ztsch. Spiritusindustr., *28*, 451 (1905). — **17**) REGNARD, C. r. Soc. Biol., *41*, 171.

Methylalkohol	bei 20 %	Amylalkohol	bei 1 %
Äthylalkohol	„ 15 %	Capronylalkohol	„ 0,2 %
Propylalkohol	„ 10 %	Caprinylalkohol	„ 0,1 %
Butylalkohol	„ 2,5 %		

Diese Werte sind verschieden von den Zelltötungswerten der Alkohole für Hefe, worauf weiter unten einzugehen sein wird.

Rosenstiehl (1) lieferte Angaben über die Wirkung von Tannin und Teerfarbstoffen auf die Aktivität von Hefe. Über die Wirkungen eines im Weizenmehl enthaltenen Eiweißstoffes berichtete Hayduck (2). Kolophonium wendete Effront (3) als Reizmittel für Alkoholgärung an. Saponinwirkungen studierte Lundberg (4).

Auf die intramolekulare Atmung höherer Pflanzen beziehen sich die Versuche von Morkowin (5), welche gezeigt haben, daß durch Chinin, Morphin oder Äther deutliche Reizwirkungen auf die CO_2-Produktion bei O_2-Ausschluß als Steigerung der abgegebenen CO_2-Menge hervortreten.

Die übrigen Gärungen haben hinsichtlich ihrer Beeinflussung durch Wirkungen chemischer Art weit weniger Beachtung gefunden. Richet (6) fand für die Milchsäuregärung, daß sie durch den Zusatz von 1 mg $HgCl_2$ oder $CuSO_4$ pro Liter Nährlösung verlangsamt wird. Aber auch die giftigsten Salze erzeugen in sehr kleinen Konzentrationen Beschleunigung der Gärung. Die stimulierend wirkenden Werte lagen bei $CuSO_4$ und $HgCl_2$ bei 0,5 mg, $AuCl_4$ und $PtCl_4$ 5,0 mg, $FeCl_2$ 500 mg, $MgCl_2$ 20,00 g pro Liter. Die stimulierende und verzögernde Wirkung bilden eine Indifferenzzone bei 2,5 mg $CuSO_4$ oder $HgCl_2$ pro Liter. Cadmium war viel giftiger als Zink (1 : 100), ebenso Kobalt und Nickel 100 mal so wirksam wie Fe und Mn. Interessant ist es, daß die allerkleinsten angewendeten Dosen von Metallsalzen wiederum hemmend und nicht stimulierend Einfluß nehmen.

Durch Zusatz von chloressigsaurem Natron zu Colikulturen gelingt es die Milchsäurebildung stark zu vermehren (7).

§ 3.

Chemische Reizerfolge auf die Sauerstoffatmung.

Auch die Sauerstoffatmung höherer Pflanzen berühren zahlreiche stimulierende und retardierende chemische Reizeffekte. Allerdings sind wir derzeit für keinen einzigen Fall im klaren, wo der Angriffspunkt des Reizes zu suchen ist. Bei dem heutigen Stande der Forschung darf man aber schon die Frage stellen, ob es sich um eine Wirkung auf enzymatische Sauerstoffüberträger (Oxydasen) oder um eine quantitative Änderung in der Produktion von Enzym, oxydabler Substanz oder um Wirkungen sekundärer Art handelt, und es wäre wohl möglich, im speziellen Falle Entscheidungen hierin zu treffen. Wie in manchen anderen Gebieten der Stoffwechselphysiologie, so ist auch hier die Toxikologie ein wertvolles Mittel, um die einzelnen Stadien des

---

1) A. Rosenstiehl, Compt. rend. (12. Januar 1902). — 2) Fr. Hayduck, Woch.schr. f. Brauerei *24*, 673 (1907); *26*, 177 (1909). M. Delbrück, Chem. Zentr. (1907), *I*, 1444. — 3) J. Effront, Mon. scient. (4), *19*, II, 721 (1905). — 4) J. Lundberg, Arkiv f. Kemi, *4*, Nr. 32 (1912). — 5) N. Morkowin, Ber. Botan. Ges., *21*, 72 (1903). — 6) Ch. Richet, Compt. rend., *114*, 1494 (1892); Soc. Biol., *60*, 455 (1906); Biochem. Ztsch., *11*, 273 (1908). — 7) Harden u. Penfold, Proceed. Roy. Soc., *85*. B., 415 (1912).

Prozesses gesondert experimentell beeinflussen zu können, und auf diesem Wege eine bessere Analyse des Vorganges zu gewinnen.

Daß Eisen- und Mangansalze auf die Atmung von Aspergillus niger einen stimulierenden Einfluß ausüben, hat KOSINSKI (1) gezeigt. 0,0012 bis 0,0616 % $FeCl_3$, $ZnSO_4$ in der gleichen Menge, ebenso 0,05 % Manganchlorid steigern die Atmung um 33 %. Weniger intensiv wirken Alkaloide: 0,2 % Cocain und 0,02 % Strychninnitrat.

Einer der erstbekannt gewordenen Fälle chemischer Reizerfolge auf Sauerstoffatmung war die Beobachtung von A. MAYER (2), daß schon 0,25 % Blausäure die Atmung höherer Pflanzen völlig hemmt; nach Entfernung des Giftes stellt sich die Atmungstätigkeit in gewissem Maße wieder her. SCHROEDER (3) fand für die Atmung von Aspergillus, daß hierbei nur die CO_2-Produktion sistiert wird, während die Sauerstoffaufnahme fortdauert.

Für Chloroform hatte DETMER (4) nur eine retardierende Wirkung auf die Sauerstoffatmung gefunden. Doch unterliegt es nach den Arbeiten von ELFVING (5), LAURÉN (6) und IRVING (7) keinem Zweifel, daß Steigerung der Atmungstätigkeit durch Ätherisierung und Chloroformnarkose weit verbreitet zu beobachten ist. Bei Erhöhung der Ätherdosis tritt allerdings eine Verminderung der Atmungsintensität ein, was wahrscheinlich die Ursache davon war, daß BONNIER und MANGIN (8) keine Änderung der Sauerstoffatmung in Narkose beobachtet hatten. JOHANNSEN (9) fand in allen Fällen, wo nicht schädliche Dosen zur Verabreichung gekommen waren, als Nachwirkung der Ätherisierung von Keimpflanzen eine starke Vermehrung der Kohlensäureproduktion.

JODÉN (10) konstatierte ferner, daß Laubblätter nach vorsichtiger Verabreichung von Quecksilberdampf eine gesteigerte Sauerstoffatmung aufwiesen. JACOBI (11) konnte die Kohlensäureproduktion von Elodea durch verschiedene chemische Reizmittel steigern. Wirksam waren 0,01 % Chininsalz, Antipyrin, Schilddrüse, Jod. Erbsenkeimlinge zeigten außerdem eine Stimulierung der Atmung durch 0,67 % Oxalsäure und 0,3 % Kupfersulfat. In allen diesen Fällen wurde nur die CO_2-Produktion kontrolliert, und es bleibt einstweilen noch unbekannt, ob auch der Sauerstoffkonsum eine entsprechende Steigerung aufweist. Eine geringe Stimulierung der Sauerstoffatmung scheint nach den Versuchen von MORKOWIN (12) auch durch viele Pflanzenalkaloide möglich zu sein.

Schon in den älteren Beobachtungen von KELLNER (13), welche allerdings ohne Rücksicht auf die Atmung der an den Samen angesiedelten Bacterien angestellt waren, ergab es sich, daß bei keimenden Erbsen, die mit Salpeterlösung befeuchtet waren, die CO_2-Produktion kräftiger war, als bei Keimung in reinem Wasser. Nach JACOBI übt nun in der Tat 0,5 % KNO_3 einen stimulierenden Effekt auf die Atmung von Pisum aus. Auch Chlornatrium wirkt analog, weniger Kaliumchlorid. Vielleicht summieren sich beim Kali-

---

1) I. KOSINSKI, Jahrb. wiss. Botan., *37*, 159 (1902). — 2) A. MAYER, Landw. Versuchsstat. (1879), p. 335. — 3) H. SCHROEDER, Jahrb. wiss. Botan., *44*, 409 (1907). — 4) W. DETMER, Landw. Jahrb., *11*, 213 (1882). — 5) ELFVING, Oefv. af Finsk. Vet. Soc., Forhandl. *28*, (1886). — 6) W. LAURÉN, Diss. (Helsingfors 1891); Just botan. Jahresber. (1892), *I*, 92. — 7) A. IRVING, Ann. of Botany, *25*, 1077 (1912). — 8) BONNIER u. MANGIN, Ann. Sci. Nat. (7), *3*, 16 (1886). — 9) W. JOHANNSEN, Just botan. Jahresber. (1897), *I*, 143. — 10) V. JODÉN, Journ. Pharm. et Chim. (5), *15*, 309 (1887). — 11) B. JACOBI, Flora (1899), p. 289. — 12) N. MORKOWIN, Rev. gén. botan., *8*, III (1901). — 13) O. KELLNER, Landw. Versuchsstat., *17*, 423 (1874).

salpeter die Förderung des Stoffwechsels durch N-Versorgung und die direkte Wirkung auf die Atmung; beim NaCl kommt wohl nur die letztere Wirkung in Betracht.

§ 4.

Chemische Reizerfolge auf die Kohlensäureassimilation.

Bisher ist es wohl durch verschiedene Agentien möglich gewesen, die Kohlensäureassimilation herabzusetzen und zu hemmen, jedoch erst in seltenen Fällen gelungen, diese Tätigkeit durch chemische Reize vorübergehend zu steigern. Wahrscheinlich werden aber auch noch solche Reizeffekte oft gefunden werden.

Eine Herabsetzung der Kohlensäureassimilation im Chlorophyllapparat ist in außerordentlich differenter Weise möglich, und mitunter kommen Effekte durch chemische Reizwirkung in ganz indirekter Weise zustande, ohne oder neben direkter Beeinflussung des assimilatorischen Apparates im Chlorophyllkorn. So findet wohl Herabdrückung der Assimilationstätigkeit, wie JACOBIS Versuche gezeigt haben, durch Einwirkung von Neutralsalzen (0,5 % KNO_3, NaCl, KCl) statt (Elodea); doch ist die Herabsetzung der Kohlensäureassimilation durch Salzdarreichung bei Landpflanzen, wie sie SCHIMPER, STANGE, LESAGE (1) konstatiert haben, keine einfache Erscheinung; hier wirkt der Verschluß der Spaltöffnungen nach STAHLS (2) Untersuchungen sehr erheblich mit. TREBOUX (3), welcher die Herabsetzung der Kohlensäureassimilation durch Neutralsalzlösungen bei Elodea gleichfalls konstatierte, führt auch diesen direkten Einfluß auf osmotische Wirkungen zurück.

JACOBI fand, daß ferner salzsaures Chinin, Antipyrin, Jod, Schilddrüse die Kohlensäureassimilation hemmen, ja selbst sistieren können. Nach EWART (4) hemmt $CuSO_4$-Darreichung, DETMER (5) fand eine energische Hemmung der Chlorophylltätigkeit durch verdünnte Alkalilauge. Wie CLAUDE BERNARD (6) zeigte, wird auch in der Chloroformnarkose die Kohlensäureassimilation gehemmt, was BONNIER und MANGIN (7), später EWART und TREBOUX, bestätigten. SCHWARZ (8), welcher andere Befunde erhielt, dürfte wohl durch irgendeinen Umstand getäuscht worden sein. Ebenso sind die Angaben von KEGEL (9), welcher eine Stimulierung durch Chloroform und Äther bei der Assimilation von Elodea angegeben hatte, nicht bestätigt worden. Die Untersuchungen von A. IRVING (10) zeigten vielmehr, daß schon so kleine Chloroformmengen, wie sie im Dunkeln noch keinen sichtbaren Effekt zu erzeugen vermögen, bereits die Sauerstoffabgabe grüner Blätter im Lichte sistieren. Zu den hemmenden Einflüssen gehört schließlich auch zu hohe Kohlensäurekonzentration sowie die Sauerstoffentziehung.

TREBOUX versuchte für verschiedene Metallgifte vergebens eine Stimulierung der Kohlensäureassimilation durch sehr geringe Konzentrationen der dargereichten Substanzen zu erzielen. Hingegen übten

---

1) A. F. W. SCHIMPER, Indomalayische Strandflora (1891), p. 26. STANGE, Botan. Ztg. (1892), p. 394. LESAGE, Compt. rend., *112*, 672 (1891). — **2**) E. STAHL, Botan. Ztg. (1894), p. 135. — **3**) O. TREBOUX, Flora, *92*, 49 (1903). — **4**) EWART, Journ. Linn. Soc., *31*, 364 (1896). — **5**) W. DETMER, Landw. Jahrb., *11*, 228. — **6**) CLAUDE BERNARD, Leçons sur les phén. de la vie (1878), p. 278. — **7**) BONNIER u. MANGIN, Ann. Sci. Nat. (7), *3* (1886). — **8**) FR. SCHWARZ, Untersuch. botan. Inst. Tübingen, *I*, 102 (1881). — **9**) W. KEGEL, Diss. (Göttingen 1905). — **10**) ANNIE IRVING, Ann. of Botan., *25*, 1077 (1911).

sehr verdünnte Säuren einen deutlich beschleunigenden Einfluß auf die Assimilation von Elodea aus, welcher bei den stärkeren Säuren etwa bei $^1/_{10000}$ Normallösung erreicht ist.

Im ganzen ist das Material, welches über chemische Reizwirkungen auf die Kohlensäureassimilation vorliegt, noch viel zu dürftig und wenig systematisch behandelt. Von einer sorgfältigen Bearbeitung dieses Gebietes dürften auch unsere Kenntnisse über den Assimilationsprozeß selbst noch erhebliche Bereicherungen erfahren.

§ 5.
Chemische Reizerfolge auf Protoplasmaströmung.

Eine größere Anzahl genauer Beobachtungen aus neuerer Zeit berechtigt uns zum Schlusse, daß die Protoplasmaströmung in Pflanzenzellen durch verschiedene chemische Reize in ihrer Intensität geändert werden kann, und daß es sowohl Beschleunigungen wie Lähmungen der Plasmaströmung durch chemische Reize gibt. An dem am häufigsten geprüften Objekte, den Blättern von Elodea, konnte schon A. Mayer (**1**) feststellen, daß 0,2 $^0/_0$ige Blausäure die Plasmaströmung in den Blattzellen sistiert und daß die Strömung nach Auswaschen der Präparate in Wasser wiederkehrt. Viel untersucht ist in der Folge namentlich der Einfluß der Narkose (Chloroform, Äther) auf die Protoplasmaströmung, und es läßt sich hier sehr leicht sicherstellen, daß bei hinreichend starker Narkose Stillstand eintritt. Doch geht, wie Demoor (**2**) für Tradescantia fand, eine vorübergehende Steigerung des Strömungsphänomens voraus. Auch wird die Verstärkung der Plasmaströmung durch schwache Chloroformwirkung durch die von J. Keller (**3**), Hauptfleisch (**4**) und Josing (**5**) gemachte Erfahrung bestätigt, daß Narkose zum Hervorrufen wahrnehmbarer Plasmaströmung ohne Wundreiz benutzt werden kann. Schwach narkotisierte Zellen sind viel empfindlicher gegen mannigfache Beinflussungen der Plasmaströmung: so hat nach Josing Verdunklung an normalen Objekten keinen Einfluß auf die Strömung, während die Lichtentziehung an narkotisierten Zellen die Plasmaströmung hemmt. Auch gegen Sauerstoffentziehung und gegen Kohlensäurewirkung sind narkotisierte Zellen empfindlicher, und sie werden durch Temperatursprünge merklich weniger beeinflußt als normale Zellen. Eine Beschleunigung der Plasmaströmung kann nach Josing aber auch durch verdünnten (1—6 $^0/_0$igen) Alkohol hervorgebracht werden. Dieselbe Beobachtung wurde bereits früher durch Klemm (**6**) gemacht, welcher auch vom Wasserstoffperoxyd eine analoge Wirkung beschrieb. Transitorische Beschleunigungen der Plasmaströmung in Narkose beobachteten schließlich auch Farmer und Waller (**7**).

Weitere Aufklärungen über die Wirkung der Narkotica auf die Plasmaströmung wurden durch die im Prager Institute von Helene Nothmann (**8**) ausgeführten Untersuchungen vermittelt. Dadurch wurde gezeigt, daß das Traubesche Gesetz, welches für die Wirkung der oberflächenaktiven

---

1) A. Mayer, Landw. Versuchsstat., *23*, 335 (1879). — **2**) J. Demoor, Arch. de Biolog., *13* (1894). — **3**) J. A. Keller, Protoplasmaströmung im Pflanzenreiche (1890). — **4**) Hauptfleisch, Jahrb. wiss. Botan., *24*, p. 191 (1892). — **5**) E. Josing, Ebenda, *36*, 197 (1901). — **6**) P. Klemm, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 680 (1895). — **7**) J. B. Farmer u. A. D. Waller, Bot. Zentr., *74*, 377 (1898). — **8**) Hel. Nothmann-Zuckerkandl, Biochem. Ztsch., *45*, 412 (1912).

homologen Stoffe auf die lebende Plasmahaut gilt, auch auf die Narkose, d. h. die Sistierung der Strömung im Polioplasma annähernd ausgedehnt werden darf. Doch kann man nicht sagen, daß der Eintritt der Strömungshemmung stets an einen bestimmten Grad der Oberflächenaktivität der Lösung ohne Rücksicht auf deren chemische Natur geknüpft ist, weil offenbar sehr heterogene Wirkungen äußerlich als „Narkose" ganz gleichförmig auftreten. Interessant ist es, daß Äthylalkohol, in geringem Maße auch Äthylurethan durch Mangansulfat, Zinksulfat und Aluminiumnitrat in ihrer Wirkung abgeschwächt werden, was aber von Chloroform und Chloralhydrat nicht gilt. Ob hier eine Permeabilitätsverminderung für Alkohol durch die erwähnten Metallsalze, oder eine stärkere intracelluläre Oxydation des Alkohols bei Darreichung dieser Salze, oder beides im Spiele ist, wurde nicht entschieden. Gleichzeitige Darreichung von Alkohol und Cyankalium bewirkte Summationseffekte, bei Äthylurethan Verstärkung. Bei Zimmertemperatur konnte keine Verstärkung der Alkoholwirkung durch Sauerstoffentziehung erreicht werden, wohl aber bei 30—35°, was jedoch von allen untersuchten Giften, nicht von Alkohol allein gilt.

Sehr verdünnte Lösungen von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat sah Klemm auf Plasmaströmung kräftig hemmende Wirkungen ausüben. NH_3-Gas wirkt nach Demoor vorübergehend aber auch stimulierend. Bemerkenswert ist die Feststellung von Josing, daß die Strömung des Plasmas der Elodeablattzellen durch dauernde Kohlensäureentziehung im Dunkeln zum Stillstand kommt. Durch die Belichtung tritt die Bewegung in CO_2-freier Atmosphäre jedoch wieder ein. Die Sache wird noch merkwürdiger durch den Umstand, daß die hemmende Wirkung CO_2-freier Luft im Dunkeln nicht eintritt, wenn die Zellen in verdünnten Säuren liegen (Citronensäure 1 : 20000, Phosphorsäure 1 : 10000). Mit der Kohlensäureassimilation hat dieses Phänomen offenbar nichts zu tun. Daß sehr kohlensäurereiche Atmosphäre die Protoplasmaströmung hemmt, wurde durch Kühne (**1**) bereits 1864, später durch Demoor, Lopriore (**2**) und Samassa (**3**) gezeigt.

Eine zusammenstellende Darstellung der meisten dieser Verhältnisse wurde durch Ewart (**4**) geliefert, auf die ich hier bezüglich weiterer Details verweisen will. Das nähere Studium der chemischen Reizerfolge bei Protoplasmaströmung dürfte noch wesentlich zur Aufhellung des Mechanismus dieser Lebenserscheinung beitragen.

§ 6.

Chemische Reizerfolge bei Kern- und Zellteilung.

Daß chemische Reizerfolge auf den Teilungsvorgang von Zellen möglich sind, geht aus einer Anzahl von Beobachtungen wohl unzweifelhaft hervor. Doch kann man aus den vorliegenden Tatsachen noch schwerlich abschätzen, wie groß die Tragweite der einzelnen Feststellungen ist. 1893 gelang es Demoor (**5**) zu zeigen, daß unter dem Einflusse von Kohlensäureatmosphäre, Chloroform, Ammoniakgas in den Zellen der

---

1) W. Kühne, Untersuch. üb. d. Protoplasma (1864), p. 106. — **2**) Lopriore, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 575 (1895); Botan. Zentr., *89*, 118 (1902). — **3**) P. Samassa, Verhandl. Naturhist.-Med. Ver. Heidelberg, *6*. — **4**) A. J. Ewart, On the Physics and Physiol. of the Protoplasmic Streaming (1903). — **5**) J. Demoor, Contribut. à l'étude de la physiol. de la Cellule, Archiv. de Biolog., *13* (1894).

Staubfadenhaare von Tradescantia der Kern wohl die Teilung vollzieht, die Ausbildung der Querwand und die vollständige Trennung des Cytoplasmas in zwei Tochterzellen aber unterbleibt. Da es sich schwer bestimmen läßt, wie weit die einwirkenden chemischen Agentien in das Innere der Zelle vorgedrungen sind, ist dieser chemische Reizerfolg noch in seinem Wesen unklar, und es läßt sich nicht sagen, ob wir es hier mit einer getrennten Einwirkung des Agens auf Kern und Cytoplasma oder mit einer größeren Resistenz des Zellkerns zu tun haben.

ANDREWS (1) vermochte die Karyokinese durch Äther, aber auch durch Entziehung des Sauerstoffes zu sistieren; sie begann in seinen Versuchen bei 3 mm Sauerstoffpressung. STOCKBERGER (2) sah Hemmung der Bildung der Zellwand und der kinoplasmatischen Fäden in Keimwurzelzellen nach Applikation sehr verdünnter Lösungen von $CuSO_4$, Strychninsulfat oder Phenol.

Ein sicherer Fall von stimulierender Wirkung auf die Zellteilung liegt vor in der von SAND (3) beobachteten außerordentlich lebhaften Teilung von Stylonichia unter dem Einflusse von arseniger Säure 1:10 Millionen. In der 10fachen Konzentration dieses Wertes tritt schon Hemmungswirkung auf, welche in Lösungen von 1:100000 binnen mehreren Tagen mit letalem Effekte endet. Ferner wirkt verdünnter Alkohol als Reiz auf die Zellteilung [MALTAUX (4)]. LOEB (5) sah, wie in konzentrierten Salzlösungen die Kernzahl in Seeigeleiern stetig zunimmt, ohne daß Zellteilung erfolgt. Die Kernteilung scheint trotz Erscheinens abweichender Typen bei Vergiftungen der Zellen immer mitotisch zu bleiben. Auch NATHANSOHNS (6) Beobachtungen an Spirogyra betreffen kaum wirkliche Amitosen. Die amitosenartigen Teilungsstadien, welche von WASIELEWSKI (7) in Wurzelspitzen von Faba nach Chloralhydratbehandlung erhalten wurden, sind von diesem Autor als „Diatmese" beschrieben worden. Nach NEMEC (8) handelt es sich aber doch nur um modifizierte mitotische Teilungen.

§ 7.

Chemische Wachstumsreize ohne Änderung der Gestalt. Inorganische Reizstoffe.

Schon 1869 hatte RAULIN (9) beobachtet, daß geringe Mengen von Zinksulfat oder kieselsaurem Alkali das Wachstum von Aspergillus niger in bedeutendem Maße fördern. RAULINS Deutung, daß der Pilz dieser Substanzen unbedingt bedürfe (deswegen wurden dieselben auch in die vielverwendete „RAULINsche Nährlösung" aufgenommen), war allerdings nicht zutreffend. Erst als die Beobachtungen von SCHULTZ, BIERNACKI, RICHET an Hefe und Bacterien gezeigt hatten, daß sehr viele toxische Substanzen analog das Wachstum in bedeutendem Maße steigern, war es möglich, die Sache generell aufzufassen, wie dies zuerst 1895 durch

---

1) F. M. ANDREWS, Ann. of Botan., *19*, 521 (1905). — 2) W. STOCKBERGER, Botan. Gaz., *49*, 401 (1911). — 3) R. SAND, Biolog. Zentr., *22*, 216 (1902). — 4) MALTAUX u. MASSART, Lex excitants de la division cellul. (Bruxelles 1906). — 5) J. LOEB, Arch. f. Entwicklungsmech., *2*, 298 (1895). — 6) A. NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Botan., *35*, 48 (1900). — 7) W. v. WASIELEWSKI, Ebenda, *38*, 377 (1902). Über chemische Reizerfolge auf die Kernteilung vgl. auch V. SABLINE, Rev. gén. Botan., *15*, 481 (1903). — 8) B. NEMEC, Jahrb. wiss. Botan., *39*, 645 (1903). — 9) RAULIN, Ann. Sci. Nat. (5), *11*, 91 (1869).

Pfeffer (1) geschehen ist, welcher, durch reiches experimentelles Material gestützt, den allgemeinen Satz aussprach, daß verschiedene Tätigkeiten des Stoff- und Kraftwechsels durch kleine Mengen inorganischer und organischer Gifte in regulatorischer Weise beschleunigt werden. Hueppe (2) formulierte diese Erfahrung als ein biologisches Gesetz, wonach „jeder Körper, der in bestimmten Konzentrationen Protoplasma tötet, in geringerer Menge die Entwicklungsfähigkeit aufhebt, in noch geringeren Mengen umgekehrt als Reiz wirkt und die Lebenseigenschaften erhöht".

Richards (3) hat die Wachstumsbeschleunigung bei Aspergillus niger durch zahlreiche Versuche mit inorganischen und organischen Substanzen auf Pfeffers Veranlassung festgestellt. Mit Kontrollkulturen verglichen, erhielt Richards folgende Trockenerntegewichte nach Zufügung der wirksamen Stoffe:

ohne $ZnSO_4$	335 mg	ohne Natriumfluorid	250 mg
mit 0,016 % $ZnSO_4$	770 ,,	mit 0,002 % NaFl	565 ,,
mit 0,004 % $FeSO_4$	275 ,,	ohne Lithiumchlorid	280 ,,
mit 0,130 % $FeSO_4$	810 ,,	mit 0,330 % LiCl	720 ,,
ohne $CoSO_4$	245 ,,	ohne Natriumsilicat	350 ,,
mit 0,008 % $CoSO_4$	405 ,,	mit 0,004 % Na_2SiO_3	575 ,,
ohne Nickelsulfat	265 ,,		
mit 0,033 % $NiSO_4$	680 ,,		

Weitere Illustrationen erfuhren diese Reizwirkungen durch die Versuche von Ono (4), welche an Algen und Pilzen angestellt wurden; dieselben Effekte wurden unter anderem auch für Sublimat und arsenige Säure bei Schimmelpilzen aufgefunden. Es ließ sich zeigen, daß die chemische Reizwirkung den „ökonomischen Koeffizienten", d. h. das Verhältnis der verbrauchten Zuckermenge zum erzielten Erntegewicht, um das 2—3 fache erniedrigt. Dies bedeutet, daß der Pilz durch Vermittlung des Reizstoffes mit einem relativ kleinen Zuckerverbrauch eine größere Körpergewichtszunahme erzielt, also ökonomischer arbeitet.

Aber auch die bacteriellen Prozesse im Boden: Stickstoffbindung durch Azotobacter, Nitrifikation, Denitrifikation, Ammoniakbildung und Eiweißfäulnis werden nach den Untersuchungen von Fred (5) durch geringe Mengen von Äther, CS_2, $CuSO_4$ Kaliumbichromat, Salvarsan deutlich stimuliert.

Bezüglich der Reizwirkungen bei Phanerogamen hat Kanda (6) mit Recht betont, daß die Feststellung hier mannigfachen Schwierigkeiten durch die Komplikationen in der Darreichung durch die Wurzeln in Erde oder Nährlösung begegnet. Die ältesten Erfahrungen sammelte man bezüglich der auffallenden Wirkung der zur Bekämpfung pilzlicher Parasiten viel verwendeten Kupfersulfatkalkmischung (Bordeauxbrühe) auf Größe und Chlorophyllgehalt der Laubblätter. Rumm (7) hat die auf Vitis bezüglichen Daten ausführlich zusammengestellt. Frank und Krüger (8) konstatierten denselben Reizerfolg bei der mit Bordeauxbrühe

1) W. Pfeffer, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 238 (1895); Pflanzenphysiol., 2. Aufl., *1*, 408 ff. (1897). — 2) F. Hueppe, Naturwiss. Einführ. in die Bacteriol., p. 55 (1896). — 3) H. M. Richards, Jahrb. wiss. Botan., *30*, 665 (1897). — 4) N. Ono, Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, *13*, 141 (1900); Zentr. Bakt., II, *9*, 155 (1902). — 5) Edw. Br. Fred, Zentr. Bakt., II, *31*, 185 (1911). — 6) M. Kanda, Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, *19* (1904). — 7) C. Rumm, Ber. Botan. Ges., *11*, 79, 445 (1893). — 8) B. Frank u. F. Krüger, Ebenda, *12*, 8 (1894). Auch Aderhold, Zentr. Bakt., II, *5*, 217 (1899).

behandelten Kartoffelpflanze und sprachen sich dahin aus, daß nur das Kupfer hierbei beteiligt sei. Später teilte SANDSTEN (1) mit, daß Stickoxyduldarreichung als Nachwirkung eine Wachstumsbeschleunigung hervorbringe. Wichtig ist ferner die stimulierende Wirkung von leichter Äther- und Chloroformnarkose auf das Wachstum von Phanerogamen. Nach SANDSTEN vermag Chloroform in einer Konzentration von 1:10000 das Wachstum von Mais zu beschleunigen; die doppelte Konzentration hemmt bereits. Ruhende Zwiebeln und wachsende Zweige werden durch die oben genannte Konzentration von Chloroform binnen 10—20 Tagen getötet. Die Resistenz ist also wohl spezifisch verschieden. Von Bedeutung ist die Äthernarkose und die als Nachwirkung derselben auftretende Abkürzung der Ruheperiode von Knospen und Wachstumsbeschleunigung für das Frühtreiben von Flieder in der Gärtnerei geworden, worüber wir JOHANNSEN (2) wertvolle Untersuchungen verdanken. Übrigens wirkt, wie LAKON (3) fand, auch Einstellen der Zweige in Nährsalzlösung in analoger Weise auf die Unterbrechung der Winterruhe. In neuerer Zeit sind zahlreiche Angaben über Reizwirkungen verschiedener, namentlich inorganischer Verbindungen auf das Wachstum höherer Pflanzen gemacht worden, über welche nähere Details weiter unten zu ersehen sind. So wirken Fluoride, Jodide, Uran-, Rubidium-, Mangansalze und viele andere Verbindungen als Stimulantia. Namentlich LOEW (4) und seine Schüler haben hierüber zahlreiche Beobachtungen veröffentlicht und auf die Möglichkeit landwirtschaftlich praktischer Anwendung hingewiesen.

Eine spezielle Erwähnung verdient die chemische Reizwirkung vieler Stoffe auf die Keimung von Sporen und Samen. Nach COUPIN (5) kommt den Kalisalzen eine hervorragende Wirkung auf die Keimung zu. Weizen zeigte noch eine deutliche Beschleunigung der Keimung durch 0,000 0001 g K_2CO_3, 0,00000025 g Kaliumphosphat, 0,0000008 K_2SO_4, 0,000003 g KCl und 0,000004 KNO_3. Hier handelt es sich sicher um chemische Reizerfolge. In der ziemlich bedeutenden Literatur über den Einfluß chemischer Agentien auf die Samenkeimung finden sich leider fast nur Versuche, welche mit großen Dosen von Substanzen angestellt sind, und es wird ausschließlich über Hemmungen oder Indifferenz berichtet. Die älteren Arbeiten finden sich zusammengestellt bei NOBBE (6), von sonstigen Studien auf diesem Gebiete seien erwähnt jene von HECKEL, PRILLIEUX (S_2C), BRUTTINI, SIGMUND und VANDEVELDE (7). Die Resultate können sehr namhaft alteriert werden, durch die ungleich große Durchlässigkeit der Samenschalen, und man darf aus einer größeren Resistenz bestimmter Samenarten gegen Gifte, wie DIXON (8) näher dargelegt hat, nicht ohne weiteres auf eine größere Widerstandsfähigkeit des Protoplasmas schließen. Chemische Reizwirkungen sind vielleicht auch im Spiele bei dem von HINDORF (9) beobachteten

---

1) E. P. SANDSTEN, Minnesota Botan. Stud., *1*, 53 (1898). — 2) W. JOHANNSEN, Das Ätherverfahren beim Frühtreiben (Jena 1900). — 3) G. LAKON, Ztsch. f. Botan. (1912), p. 561. — 4) O. LOEW, Landw. Jahrb., *32*, 437 (1903). — 5) H. COUPIN, Compt. rend., *132*, 1582 (1901). — 6) NOBBE, Samenkunde, p. 269 (1876). — 7) E. HECKEL, Compt. rend., *87*, 613 (1878), *91*, 129 (1880); Journ. Botan. (1889), p. 288 ff. PRILLIEUX, Bull. Soc. Bot. Fr., *25*, (1878); BRUTTINI, Chem. Zentr. (1895), *1*, 62. W. SIGMUND, Landw. Versuchsstat., *47*, 1 (1896). J. VANDEVELDE, Botan. Zentr., *69*, 337 (1897). Stimulierende Wirkung sehr vd. Chlorwassers: R. SPATSCHIL, Österr. botan. Ztsch. (1904), Nr. 9. — 8) H. DIXON, Nature, *64*, 256 (1901). — 9) HINDORF, Just Botan. Jahresber. (1887), *1*, 139.

günstigen Einflusse von Magnesium- und Calciumchlorid auf Keimung und erste Entwicklung mancher Kulturpflanzen. Über den Einfluß von Mineralsalzen auf die Samenkeimung sind auch die Angaben von JARIUS (1) zu vergleichen. In das Kapitel der chemischen Reizerfolge auf die Samenkeimung zählt aber auch die von L. KOCH (2) entdeckte, und besonders von HEINRICHER (3) näher studierte Wirkung der Wurzel der Wirtspflanze auf die Keimung von Lathraea und anderen Parasiten. Es wäre hier wohl vielleicht möglich, die lebende Wurzel durch Extrakte oder bestimmte Stoffe in ihrer chemischen Reizwirkung zu ersetzen, was empirisch festzustellen bleibt.

Für die Keimung von Pollenkörnern sind ebenfalls chemische Reizerfolge bekannt. MIANI (4) wies nach, daß die Keimung von Pollen in Wasser, in dem vorher Kupferstückchen gelegen waren, besser vor sich geht, als in ungekupfertem Wasser oder in Nährlösung. Daß die Stoffe der Narben chemische Reizerfolge auf die Pollenkeimung ausüben, ist schon längere Zeit bekannt [MOLISCH, LIDFORSS (5)], und zwar ist dies nicht allein der von den Narben produzierte Zucker, da viele Pollenkörner in Zuckerlösung überhaupt nicht auskeimen. Für die Ericaceenpollen hat MOLISCH die Apfelsäure als Reizstoff erkannt, in den meisten anderen Fällen ließen sich aber die wirksamen Stoffe noch nicht sicher identifizieren.

Von Pilzsporen, über deren Keimung DUGGAR (6) genauere Untersuchungen gepflogen hat, keimen manche (Botrytis vulgaris) in destilliertem Wasser ganz gut, nicht aber die Conidien von Penicillium, Aspergillus, Phycomyces. Man kann letztere aber auch nach DUGGAR leicht in destilliertem Wasser zur Keimung bringen, welches vorher über Paraffin gestanden war; dies ist unstreitig eine chemische Reizwirkung. Auch Glycerin, Zucker, ferner Äther und Kampfer sind als Stimulantia für die Pilzsporenkeimung anzuführen. Die Keimung der Sporen des Schleimpilzes Dictyostelium mucoroides wird nach POTTS (7) durch sehr kleine Mengen organischer Stoffe, wie sie schon im Leitungswasser vorkommen, sehr gefördert. Für Moossporen sind ebenfalls chemische Keimungsreize bekannt (8). Von neueren Angaben sind hier besonders die Beobachtungen von BENECKE (9) von Interesse, welche für die Keimung der Lunulariabrutkörper zeigten, daß sie auf ganz reinem Wasser ausbleibt, während schon die geringen, aus dem Glase stammenden Spuren von Mineralstoffen einen sehr wirksamen Reiz für die Keimung bilden. Hier muß Licht mitwirken, während bei Darreichung der gleichfalls als Keimungsreiz wirkenden Zuckerlösung die Keimung auch im Dunkeln eintreten kann. Die zum Absterben verschiedener Pilzsporen nötigen Giftkonzentrationen hat LODE (10) für viele toxische Substanzen bestimmt; auch STEVENS (11) hat wertvolle Angaben hierzu geliefert.

---

1) M. JARIUS, Landw. Versuchsstat., *32*, 149 (1885). — 2) L. KOCH, Entwicklungsgeschichte d. Orobanch. (1887); Ber. Botan. Ges., *1*, 188 (1883). — 3) E. HEINRICHER: f. Lathraea, Ber. Botan. Ges., *12*; Gen.-Vers.-Heft (1894), p. 117; *16*, 1 (1898); f. Tozzia, Ebenda, *17*, 244 (1899); Jahrb. wiss. Botan., *36*, IV, (1901). Bei Euphrasia u. Verwandten: [Ebenda, *31*, I (1897); *32*, III (1898); *36*; l. c., *37*, II (1902)] erfolgt wohl Keimung ohne Wirt, aber keine Haustorienentwicklung, wodurch die Entwicklung später gehemmt werden kann. Über Euphrasia auch WETTSTEIN, Monographie d. Gatt. Euphrasia (1896); Jahrb. wiss. Botan., *31*, II. — 4) D. MIANI, Ber. Botan. Ges., *19*, 461 (1901). — 5) MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *102*, (I), 428 (1893). LIDFORSS, Jahrb. wiss. Botan., *33*, 240 (1899). — 6) B. M. DUGGAR, Botan. Gaz., *31*, 38 (1901); CLARK, Journ. Phys. Chem., *5*, 263 (1899). — 7) G. POTTS, Flora (1902), Erg.-Bd., p. 288. — 8) Vgl. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *II*, 130 (901). — 9) W. BENECKE, Botan. Ztg. (1904), Abt. I, p. 22. 10) A. LODE, Arch. Hyg., *42*, 107 (1902). — 11) H. L. STEVENS, Botan. Gaz., *26*, 377 (1898).

Daß bereits überaus große Verdünnungen verschiedener Stoffe stimulierende und deletäre Wirkungen ausüben können, ist durch viele Untersuchungen bekannt. Schon RAULIN stellte für seinen Aspergillus fest, daß $AgNO_3$ $^1/_{1600000}$, $HgCl_2$ $^1/_{520000}$ wirksam sind. Sehr instruktiv sind die Angaben von COUPIN (1) über die Dosen, welche das Wachstum von Triticumkeimwurzeln bereits hemmen. Dies sind $CuSO_4$ $^1/_{700 \text{ Millionen}}$; $HgCl_2$ $^1/_{30 \text{ Millionen}}$, $CdCl_2$ $^1/_{10 \text{ Millionen}}$, Ag_2SO_4 $^1/_{2 \text{ Millionen}}$; $AgNO_3$ $^1/_1$ Million; $ZnSO_4$ $^1/_{40000}$; $KMnO_4$ $^1/_{15000}$; CaCl $^1/_{260}$. Sehr deutlich sind die außerordentlich stark verdünnten Lösungen von Metallstücken, die einige Zeit hindurch in Wasser gelegen waren, wirksam. NÄGELI (2) hat eine Reihe solcher Wirkungen als „oligodynamische Erscheinungen" beschrieben. DÉHÉRAIN und DEMOUSSY (3) beobachteten, daß Keimwurzeln in destilliertem Wasser, welches in Metallapparaten hergestellt war, nicht weiter wuchsen; die Wurzeln entwickelten sich aber kräftig weiter, als das Wasser in einem Glasapparate umdestilliert worden war. Kontrollversuche lehrten, daß Silber, Blei, Zinn dem Wasser keine schädlichen Wirkungen erteilten, wohl aber Kupfer. Nach DEHÉRAIN und DEMOUSSY reichen 1—2 Zehnmilliontel Cu-Gehalt bereits hin, um Wachstumshemmung zu erzeugen, und wahrscheinlich ist Kupfergehalt das schädliche Moment des in Metallapparaten destillierten Wassers. Es erinnern diese Erscheinungen lebhaft an die von TITOFF neuerdings aufgedeckten Ursachen der negativen Katalyse. Übrigens können Wasserpflanzen nach DEVAUX (4) auch durch den aus Bleiröhren stammenden Bleigehalt des Wassers geschädigt werden. Der letztgenannte Forscher hat gezeigt, daß beim Zustandekommen der Wirkung so außerordentlich verdünnter Metallösungen die Speicherung des Metalles in den Zellhäuten und im Protoplasma eine Rolle spielt. Kupfer läßt sich unter Zuhilfenahme von Pflanzenzellen noch in Lösungen, welche im Hektoliter weniger als 1 mg enthalten, durch sukzessive Adsorption nachweisen. Mit Ferrocyankalium entsteht eine deutliche Braunfärbung der Zellwände, wenn man das kupferhaltige Wasser einige Stunden lang an den Objekten vorbeifließen ließ. Wie empfindlich Pflanzen gegen Spuren von Quecksilberdampf sind, ist jedem Experimentator bekannt, welcher mit luftverdünnten Räumen in Verbindung mit Hg-Schlüssen oder Hg-Manometer gearbeitet hat, und wurde auch durch die Studien von DAFERT (5) illustriert. Am wirksamsten hindert die Hg-Verdampfung eine dünne Schicht von Glycerin. Überhaupt sind viele dampf- und gasförmige Agentien außerordentlich wirksam. Ammoniakdampf von $^1/_{24-32000}$ NH_3-Gehalt hemmt bereits die Keimung von Faba: für Phaseolus und Zea liegt die Grenze bei $^1/_{20000}$, Liliaceenzwiebeln sind aber selbst gegen $^1/_{5000}$ NH_3-Gehalt der Luft noch resistent (SANDSTEN). Schwefelkohlenstoff hemmt schon in Spuren. Alkoholdampf entfaltet unter $^1/_{10000}$ keine Wirkung. Zahlreiche Angaben über Verdünnungsgrenzen verschiedener Giftstoffe für Algenzellen und Bacterien lieferte noch BOKORNY (6), für Mucor WENCKIEWICZ (7), für Diatomeen MIQUEL (8),

---

1) H. COUPIN, Compt. rend., *132*, 645 (1901). — 2) NÄGELI, Oligodynamische Erschein. (1893). Vgl. auch O. LOEW, Landw. Jahrb., *20*, 235 (1891). — 3) DÉHÉRAIN u. DEMOUSSY, Compt. rend., *132*, 532 (1901). — 4) H. DEVAUX, Compt. rend., *132*, 717 (1901). — 5) F. W. DAFERT, Chem. Zentr. (1901), *I*, 331. — 6) TH. BOKORNY, Ztsch. angewandt. Chem. (1897), p. 336, 364; Biolog. Zentr., *17*, 417 (1897). — 7) B. WENCKIEWICZ, Just botan. Jahresber. (1882), *I*, 205. — 8) P. MIQUEL, Ann. de Micrograph. (1892), p. 273.

für Bacterien u. a. RICHET und CHASSEVANT (1). Von Stoffen, die in hoher Verdünnung noch wirksam sind, wären auch verschiedene Teerfarbstoffe namhaft zu machen, worüber nähere Angaben bei PFEFFER (2) zu finden sind.

Eine Reihe von Giftwirkungen wird durch die nachfolgende Tabelle illustriert, welche auf Grund von Versuchen von BOKORNY (3) mit Hefe, die auf 10 g Hefe wirksame Menge in zehntausendstel Grammäquivalenten nach Berechnungen von KANITZ anführt:

Kupfersulfat	0,08—0,2	Salzsäure	14—28
Sublimat	0,4—0,75	Kobaltnitrat	17—20
Silbernitrat	0,6—1,2	Strychninnitrat	< 25
Bleizucker	0,95—3,0	Nickelsulfat	< 28
Kaliumpermanganat	1,2—3,1	Milchsäure	< 31
Ferrosulfat	3,4	Pyrogallol	40
Zinksulfat	3,8—7,6	Chlorwasser	42
Methylviolett	5,0—6,0	Brenzcatechin	46—87
Schwefelsäure	5,0—10,0	Tannin	50—98
Fluorwasserstoff	5,0—13,0	Mangansulfat	52
Buttersäure	5,8—11,0	Kaliumchlorat	< 82
Formaldehyd	8,5—17,0	Hydrochinon	< 87
Natriumfluorid	12,0—25,0	Hydroxylamin chlorhydr.	< 140
Schweflige Säure	12,0—26,0	Blausäure	150
Natronlauge	13,0—25,0		

Wie aus anderen Feststellungen, so ist auch dieser Tabelle zu entnehmen, daß weder stark oberflächenaktive Stoffe noch auch mehrwertige Metallionen sich allgemein durch ihre besondere Giftwirkung bemerkbar machen, so daß mit der unzweifelhaft richtigen Erkenntnis, daß Adsorptionsprozesse bei der Speicherung von Giften aus äußerst verdünnten Lösungen eine wichtige Rolle spielen, noch keine tiefere Einsicht gewonnen wird. Allem Anscheine nach können sehr verschiedene stoffliche Einwirkungen auf das Zellplasma enorm empfindliche Reaktionen verursachen. So dürfte das Kupfer, durch seine starke Neigung komplexe organische Verbindungen zu liefern, die Überlegenheit über $HgCl_2$, $AgNO_3$ erlangen, welche letztgenannten Salze nach der herrschenden Ansicht ihre Wirkung ihrer starkentwickelten Lipoidlöslichkeit verdanken. Die „Lipoidtheorie" konnte andererseits in der Tat die starke Wirksamkeit von Jod, Osmiumsäure, Ammoniak und vielen Alkohol- und Aldehydderivaten vorhersagen.

Bekanntlich hat zuerst die Theorie der Narkose von H. H. MEYER die Verteilung des Giftes zu gunsten der lipoidreichen Nervengewebe zur Erklärung der Betäubungserscheinungen herangezogen und so das Verteilungsgesetz in seiner physiologischen Wichtigkeit erkannt. Die Anwendbarkeit des Verteilungssatzes ging so weit, daß die Erhöhung der Giftwirkung mit der Temperatur und die Änderung der Verteilung der Narkotica auf Fett und Wasser mit der Temperatur ganz analog gefunden wurde.

---

1) CH. RICHET, Compt. rend., *97*, 1004 (1884); *114*, 1494 (1892). RICHET u. A. CHASSEVANT, Ebenda, *117*, 673 (1893). Auch LIMBECK, Chem. Zentr. (1888), *I*, 411 (Harnstoffgärer). FLÜGGE, Handb. d. Mikroorg., *I*, 451. — 2) W. PFEFFER, Untersuch. botan. Inst. Tübingen, *II*, 179 (1886). Auch BOKORNY, l. c. — 3) TH. BOKORNY, Pflüg Arch., *111*, 341 (1906). A. KANITZ, Biochem. Zentr., *5*, 201 (1906).

An der Hand unserer heutigen kolloidchemischen Erfahrungen werden wir ferner erwarten dürfen, daß Gegenwart von Neutralsalzen die Giftaufnahme erheblich beeinflussen kann. Experimentell wurde dies zuerst durch SCHEURLEN (1) gezeigt durch die Tatsache, daß Carbollösungen in Konzentrationen, welche für Milzbrandbacillen unschädlich waren, nach genügendem Zusatz von Kochsalz kräftige Wirkung entfalteten. SPIRO und BRUNS (2) haben den Charakter dieser Erscheinung als Lösungsphänomen näher dargelegt. Da Carbolsäure durch NaCl ausgesalzen wird, und die Bacterien salzärmer sind als das flüssige Milieu, so muß die Carbolsäurewirkung durch den Salzzusatz zunehmen. Brenzcatechin, welches durch NaCl nicht gefällt wird, wohl aber durch $NaHSO_4$, wird in seiner Wirkung folgerichtig nur durch das letztere Salz verstärkt. Für die Beeinflussung der Carbolwirkung durch Salze gilt im übrigen, wie schon SPIRO und BRUNS fanden, die bekannte lyophile Anionenreihe. Es ist nicht unmöglich, daß umgekehrt durch Auftreten oder Mehrproduktion bestimmter Stoffe in der Zelle die Aufnahme von Giftstoffen aus dem umgebenden Milieu vermindert wird; hierüber fehlen aber noch experimentelle Erfahrungen. Es ist auch noch nicht zu verstehen, wieso die von PULST (3) behauptete Nichtaufnahme von Kupfersalzen durch Penicilliumrassen zustande kommt, um so weniger als diesem Autor zufolge eine Gewöhnung dieser Schimmelpilze an Cu-, Zn-, Ni-Salze nicht schwer erreichbar ist. Während das Penicillium sonst in $NiSO_4$ $^{M}/_{20}$ seine Entwicklung sistiert, verträgt der Pilz bei langsamer Steigerung der Dosis schließlich $^{M}/_{1}$ $NiSO_4$. Obzwar dies offenbar erbliche Wirkungen sind, so gehen dieselben auf metallfreiem Nährsubstrat ebenso rasch wieder verloren, als sie erreicht wurden. Praktische Anwendung hat das von EFFRONT (4) ausgebildete Verfahren, Hefe an NaFl zu gewöhnen gehabt, indem sich die Hefe leicht an Fluorid akklimatisiert und gärkräftiger wird, während die für den Techniker unerwünschten Begleitmikroben nicht akkomodationsfähig sind. Bacterien lassen sich in manchen Fällen aber selbst an verdünnte $HgCl_2$-Lösungen gewöhnen (5).

Chemische Wachstumsreize können sowohl durch Ionen als durch Moleküle ausgeübt werden. Bei den meisten Stoffen werden naturgemäß die Wirkungen der Molekel in den konzentrierten Lösungen das Feld beherrschen, während sich die Ionenwirkungen um so reiner zeigen müssen, je näher wir mit der Verdünnung bis zur vollständigen Dissoziation herabgehen. Obgleich schon lange bekannt ist, daß die verdünnten Lösungen mancher Alkalineutralsalze (Li, Rb, Cs) starke Reizwirkungen entfalten, hat man doch die Ionenwirkungen bei den Neutralsalzen der Alkali- und Erdalkalimetalle bis in die neueste Zeit wenig beachtet. Erst im Anschlusse an die Untersuchungen von J. LOEB über die antagonistischen Ionenwirkungen bei tierischen Eiern fand OSTERHOUT (6), daß NaCl auch auf Vaucheria stark giftig wirkt: $^{3}/_{32}$ M. NaCl tötet binnen wenigen Minuten, $^{1}/_{10000}$ M. in wenigen Tagen. $^{M}/_{100}$ $CaCl_2$

1) SCHEURLEN, Arch. exp. Path., *37*, 84 (1896). J. W. BECKMANN, Zentr. Bakt. I, *20*, 577 (1897). SCHEURLEN u. SPIRO, Chem. Zentr. (1897), *I*, 505. RÖMER, München. med. Woch.schr. (1898), Nr. 10. — 2) K. SPIRO u. H. BRUNS, Arch. exp. Path., *41*, 355 (1898). — 3) C. PULST, Jahrb. wiss. Botan., *37*, 205 (1902). — 4) Vgl. hierzu auch E. SOREL, Compt. rend., *118*, 253 (1894). — 5) A. TRAMBUSTI, Zentr. Bakt., *13*, 673 (1893). G. KOSSIAKOFF, Ann. Inst. Pasteur, *1*, 465 (1887). DIEUDONNÉ, Biolog. Zentr., *15*, 109 (1895). L. MAILLARD, Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 26 (1899). — 6) W. J. V. OSTERHOUT, Journ. of Biol. Chem., *1*, 363 (1905).

hebt diese Wirkung auf. TRUE (1) sah Spirogyra in Rohrzucker ihr Wachstum einstellen, sobald $^3/_4$ M. Konzentration erreicht war. Hingegen wurde das Wachstum schon in 0,1 M. NaCl und 0,06 M. KNO_3 eingestellt, woraus man wohl folgern darf, daß der osmotische Druck nicht den einzigen chemischen Reiz in diesen Fällen bildet. In neuerer Zeit hat MICHEELS (2) über viele Erfahrungen an Keimpflanzen berichtet, welche deutlich zeigen, daß alle Metallionen Reizwirkungen entfalten können. wenn sie in reinen Salzlösungen dargereicht werden. Auch hier gelang es die Entgiftung von Na durch Ca zu demonstrieren. Am leichtesten war es natürlich, Ionenwirkungen an den starkgiftigen verdünnten Schwermetallsalzlösungen aufzufinden, und es hat schon 1893 DRESER (3) die Koinzidenz des Giftigkeitsgrades verschiedener Quecksilbersalze auf Hefe mit der Ionisierung richtig gewürdigt, indem er darauf aufmerksam machte, daß das am wenigsten elektrolytisch gespaltene Kaliumquecksilberthiosulfat auch die geringsten Giftwirkungen zeigt. Dieses Gesetz wurde besonders durch PAUL und KRÖNIG (4) bestätigt, als sie die Giftwirkung der Salze $HgCl_2$, $HgBr_2$ und $Hg(NC)_2$ auf Milzbrandbacterien prüften; die Reihenfolge $HgCl_2 > HgBr_2 > Hg(NC)_2$ gilt ebensowohl von der Leitfähigkeit als von der Giftwirkung. Wenn man durch Zusatz von Alkohol die Dissoziation herabdrückt, so sinkt die Giftwirkung dementsprechend. Für Verbindungen mit komplexen Ionen, welche weniger wirksam sind, gilt das Gesetz, daß die Wirkung parallel mit der Dissoziation der komplexen Ionen selbst geht. Daher fällt die toxische Wirkung von Sublimat mit steigendem NaCl-Zusatz.

KAHLENBERG und TRUE (5) fanden, daß Lupinenwurzeln durch alle stark dissoziierten Sibersalze in ihrem Wachstum gehemmt werden, wenn die Konzentration 1 Mol auf 204 600 Liter beträgt, durch Cu-Salze aber bei dem Verdünnungswert $^1/_{25600}$. Dies läßt sich nur durch die Annahme verstehen, daß die Wirkung von den Kationen abhängt. Versetzt man $AgNO_3$ mit CNK, so daß komplexe Ionen $AgCN'$ entstehen, so ändert sich der Wirkungswert bis über den Betrag $^1/_{12800}$ Mol. In ähnlicher Weise läßt sich die Wirkung von Hg-Salzen durch alkalische Dextrinlösung auf $^1/_4$, die Kupferwirkung durch Zufügung von Rohrzucker und etwas Alkali sogar auf weniger als $^1/_{100}$ herabdrücken. Bei den Schwermetallsalzen, wo die Kationen an Reizwirkung den Anionen meist sehr beträchtlich überlegen sind, kann man in der Regel leicht die Wirkungen der positiven und negativen Ionen sondern. Weniger gut gelingt dies bereits bei den Säuren, wo sich der Einfluß des Anions im Effekte unter Umständen bemerkbar machen kann.

Sind mehrere Kationen gleichzeitig zugegen, so kann der physiologische Effekt sowohl kleiner als die Wirkung eines der Kationen, als auch ein gesteigerter sein. Nach TRUE und GIES (6) wird die Wirkung von $Hg^{\cdot\cdot}$ durch $Ca^{\cdot\cdot}$ verstärkt, während $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ antagonistisch sind. $Na^{\cdot}$ verstärkt aber wieder die Giftwirkung von $Cu^{\cdot\cdot}$. Verschiedene Beobachtungen zeigen, daß der Ionen-Antagonismus eine recht komplizierte Erscheinung sein kann. Nach LOEB (7) kann man die Gift-

---

1) R. H. TRUE, Botan. Gaz., *26*, 407 (1898). — 2) H. MICHEELS, Bull. Soc Chim. Belg., *21*, 198 (1907); Jon, *2*, 195 (1910); Arch. internat. Physiol., *4*, 410 (1907); Acad. Belg., *11*, 1076 (1909). — 3) DRESER, Arch. exp. Path. Pharm., *32*, 456 (1893). — 4) PAUL u. KRÖNIG, Ztsch. physik. Chem., *21*, 414 (1896); Ztsch. Hyg., *25*, 1 (1897). — 5) L. KAHLENBERG u. R. H. TRUE, Journ. Amer. Med. Ass. (July 1896); Botan. Gaz., *22*, 81 (1896). — 6) R. TRUE u. W. GIES, Bull. Torr. Bot. Club, *30*, 390 (1903). — 7) J. LOEB, Biochem. Ztsch., *32*, 155 (1911).

wirkung von KCl auf tierische Eier durch Hinzufügen von etwas NaCl erhöhen. Ist jedoch viel NaCl und wenig KCl vorhanden, so wird umgekehrt das KCl entgiftet. Die bekannte entgiftende Wirkung des Ca auf NaCl ist bei alkalischer Reaktion am deutlichsten, während man bei neutraler oder schwachsaurer Reaktion besser die NaCl-Wirkung durch Kalium aufhebt (1). Eine definitive Entscheidung in der Frage, worauf dieser Antagonismus der Ionen beruht, ist derzeit schwer allgemein zu geben. Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, daß die Permeabilität der Plasmahaut sich unter dem Einflusse verschiedener Ionen ändert, so daß die Plasmahaut z. B. für Na bei Gegenwart von Ca schwerer durchlässig wird (2). OSBORNE (3) wollte die antagonistischen Ionenwirkungen durch die Annahme komplexer Na-, K- und Ca-Verbindungen im Plasma verständlich machen; das eindringende Na sollte die Ca-Plasmaverbindungen zerlegen. HÖBER (4) hat in verschiedenen Untersuchungsreihen darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Alkalikationenwirkung auf Flimmerepithelien eine ähnliche Abstufung hervortritt, wie bei den Neutralsalzwirkungen auf Kolloide; es gelten die Reihen Na $>$ $NH_4 >$ Rb $>$ K, Li $>$ Cs; ferner bezüglich der Anionen J, Br $> NO_3 >$ Cl, SO_4. So ist es ganz gut möglich, daß der Durchgang bestimmter Ionen durch die Gegenwart anderer Ionen, welche den Quellungszustand der Plasmakolloide beeinflussen, konform der lyotropen Reihe, gehemmt oder wenigstens eingeschränkt wird. Vielleicht gehören Vorkommnisse wie die Steigerung der Giftwirkung von Rhodanat bei Gegenwart von Ba auch hierher (5)

Bemerkt sei, daß der zuerst von O. LOEW richtig erkannte Antagonismus von Mg und Ca nach der hier vertretenen Auffassung kein vereinzelt dastehendes Vorkommnis, sondern einen der vielen bekannten Ionenantagonismen darstellt (6). Weitere einschlägige Studien betreffen die Wirkung einzelner Salze auf Laubblätter [MAQUENNE und DEMOUSSY (7)], Meeresalgen [DUGGAR (8)]. RICHTER (9) hat die stimulierenden Wirkungen sehr verdünnter Metallgiftlösungen als Ionenwirkungen, den hemmenden Effekt konzentrierterer Lösungen aber als Molekelwirkung deuten wollen. Allgemein ist jedoch eine derartige Auffassung kaum richtig, weil viele Metallsalzlösungen in Verdünnungen, in welchen sie praktisch völlig in Ionen zerfallen sind, schon intensiv hemmend wirken. Daß manchmal die nicht dissoziierten Molekel giftiger sein können als die Ionen, kann man den Angaben von CLARK (10) entnehmen, welcher zeigte, daß Mono- und Dichloressigsäure als Molekel giftiger sind, während Trichloressigsäure in ihren Ionen stärker toxische Effekte hervorruft.

Von den chemischen Reizwirkungen, welche Ionen und Molekülen einzelner Stoffe zukommen, haben wir die Wirkungen des osmotischen Druckes, die von der Konzentration, d. h. der Teilchenzahl des gelösten

---

1) LOEB, Biochem. Ztsch. *28*, 176 (1910). Antagonismus von NaCl und $CaCl_2$ bei der Wirkung auf die Stielkontraktion von Vorticella: N. K. KOLTZOFF, Arch. f. Zellforsch., *7*, 344 (1911). — 2) Vgl. W. J. V. OSTERHOUT, Science, *34*, 187 (1911). — 3) W. A. OSBORNE, Journ. of Physiol., *33*, 10 (1905). — 4) R. HÖBER, Biochem. Ztsch., *17*, 518 (1909); Pflüg. Arch., *106*, 599 (1905); Hofmeisters Beitr., *11*, 35 (1908); Ztsch. physik. Chem., *70*, 134 (1910). R. S. LILLIE, Amer. Journ. Physiol., *17*, 89 (1907). S. MAXWELL, Ebenda, *13*, 154 (1905). — 5) WO. PAULI u. A. FRÖHLICH, Wien. Akad., *115*, III (1906). — 6) Vgl. W. BENECKE, Ber. Botan. Ges., *25*, 322 (1907). — 7) L. MAQUENNE u. E. DEMOUSSY, Compt. rend., *151*, 178 (1910). — 8) B. M. DUGGAR, Ref. Botan. Zeitg. (1907), *2*, 312. — 9) A. RICHTER, Zentr. Bakt. II, *7*, 417 (1901). — 10) CLARK, Botan. Gaz., *28*, 393 (1899).

Stoffes in der Raumeinheit des Lösungsmittels (wobei es belanglos ist, wie viele der Teilchen Molekel oder Ionen sind) wohl auseinanderzuhalten. Bei den Neutralsalzen der Alkalien ist dies nicht immer leicht, da auch konzentriertere Lösungen spezifische Wirkungen haben können; deshalb wird es von Vorteil sein, sich bei Untersuchung osmotischer Reizwirkung „physiologisch ausbalancierter Lösungen“ zu bedienen, wie des Salzgemisches der „van 't Hoffschen Lösung“, in dem auf 100 M. NaCl, 2 M. $CaCl_2$, 2,2 M. KCl und 7,8 M. $MgCl_2$ kommen. Für die meisten Zellen von Landpflanzen ist 0,12—0,15 Mol per Liter, für die Meerespflanzen 0,4—0,5 Mol per Liter isosmotisch. Osmotische Reize können sowohl durch einen plötzlichen Wechsel des äußeren osmotischen Wertes als auch durch eine konstante äußere Salzkonzentration gesetzt werden. Osmotische Druckschwankungen sind unter Umständen für Meeresalgen, wenn das Seewasser wechselnden Salzgehalt aufweist, verhängnisvoll (**1**). True (**2**) sah bei Wurzeln vorübergehende Wachstumshemmung eintreten, wenn sie plötzlichen osmotischen Druckschwankungen ausgesetzt wurden. Die Anpassung an hyper- und hypotonische Lösungen erfolgt aber, wie bekannt, leicht und in weiten Grenzen, wenn der Übergang allmählich erfolgt, und die meisten Pflanzen müssen zu den „poikilotonischen“ Organismen gerechnet werden. Insbesonders vertragen Bacterien kolossalen Salzgehalt des Mediums: Nach Jorns (**3**) wachsen Bacterien bis zu 49,2 % Wassergehalt der Nährgelatine. Doch bestehen zwischen den einzelnen Arten Differenzen (**4**). Sehr empfindlich sind die in destilliertem und Quellwasser lebenden Formen, welche 5—10 % Glucose nicht mehr vertragen, was nicht auf Rechnung des Zuckers, sondern nachweislich auf Rechnung des osmotischen Wertes des Milieu zu setzen ist. Penicillium konnte von Eschenhagen (**5**) noch in 20 % KNO_3 zum Wachsen gebracht werden, und auch Aspergillus, wie Saccharomyces sind recht adaptionsfähig (**6**). Ein osmophiler Zygosaccharomyces wächst noch in Honig und muß wenigstens einen Druck von 70 Atmosphären entwickeln (**7**). Für Chlorellen bestimmte Artari (**8**) als Wachstumsgrenze 8 % KNO_3 oder 27 % $MgSO_4$ oder 25 % Traubenzucker.

Niedere Algen sind nach Richter (**9**) überhaupt anpassungsfähiger als höhere Formen; Diatomeen vertragen bis 7 % NaCl. Auch Flagellaten und Ciliaten sind sehr adaptionsfähig (**10**). In allen diesen Fällen muß somit zur Herstellung des osmotischen Gleichgewichtes eine ausgiebige Turgorerhöhung als Reizerfolg in den Zellen herbeigeführt werden. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Giftwirkung von Seewasser auf Süßwasserorganismen ergab sich im allgemeinen eine durch eine Adsorptionsisotherme wiederzugebende Beziehung zwischen Konzentration der Lösung und der Lebensdauer der Tiere (**11**). Damit

1) F. Oltmanns, Jahrb. wiss. Botan., *23*; Flora (1895), p. 46. P. Drevs, Just (1896), *I*, p. 11. — **2**) R. H. True, Ann. of Botan., *9*, 369 (1895). — **3**) A. Jorns, Arch. Hyg., *63*, 123 (1907). — **4**) M. v. Eisler, Zentr. Bakt. I, *51*, 546 (1909). Für Milzbrand: C. J. de Freitag, Ztsch. Hyg., *11*, 60. Halophile Bacterien: A. Sperlich, Zentr. Bakt., *34*, 406 (1912). — **5**) Eschenhagen, Diss. (Leipzig 1888). — **6**) Ch. Clerfeyt, Chem. Zentr. (1901), *2*, 704. Errera, Bull. Ac. Roy. Belg., (1899), p. 95. — **7**) A. v. Richter, Mycol. Zentr., *1*, 67 (1912). — **8**) A. Artari, Jahrb. wiss. Botan., *43*, 177 (1906); *46*, 443 (1909)., Über Salzwirkung auf Algen ferner Gerneck, Beiheft. bot. Zentr., *21*, II, 274 (1907). — **9**) A. Richter, Flora (1892), p. 4. Klebs, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *2*, 489 (1886). J. Comère, Bull. Soc. Bot. Fr., *52*, 226 (1905). — **10**) A. Yasuda, Colleg. Sci. Tokyo, *13*, 101 (1900). Fürth, Vergl. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 622. — **11**) Wo. Ostwald, Pflüg. Arch., *120*, 19 (1907). A. Dernoscheck, Diss. (Leipzig 1911).

sind natürlich die näheren Ursachen der Salzwirkung noch nicht bestimmter definiert. Bei den marinen Organismen schädigen im allgemeinen hypotonische Lösungen leichter als hypertonische (**1**). Angaben über die Beziehungen von Salzwirkung und Temperatur finden sich in einer Arbeit von TOWLE (**2**).

Für Phanerogamen sind einschlägige Angaben aus älterer Zeit besonders von STANGE (**3**) zusammengestellt und bearbeitet worden. In der Regel wirken Salzlösungen von 0,2—0,4 % Salpeterwert günstig, 1—2 % schon hemmend. Die an hohen Salzgehalt gewöhnten Halophyten fand STANGE bei mehr als 3 % NaCl gehemmt. Exorbitant hohe Salpeterwerte (bis 3,0 Mol!) gibt FITTING (**4**) für manche Pflanzen der nordafrikanischen Wüste an, wobei allerdings noch kritisch zu untersuchen wäre, ob nicht KNO_3 in diesen Fällen die Plasmahaut merklicher passiert als sonst.

Das Wurzelwachstum von Landphanerogamen wird noch durch hypotonische Salzlösungen völlig unterdrückt (**5**).

Bei den meisten starken Säuren wird der Wirkungswert durch die Wasserstoffionenkonzentration wesentlich bestimmt. Die Versuche von KAHLENBERG und TRUE (**6**) haben ergeben, daß das Wachstum der Keimwurzeln von Lupinus albus durch alle untersuchten stärker dissoziierten Säuren bei einer Konzentration von 1 Mol auf 6400 l sistiert wird; dies gilt für HCl, HNO_3, HBr, H_2SO_4, $KHSO_4$, H_3PO_4, CH_2O_2, Fumarsäure, o-Nitrobenzoësäure, Monochloressigsäure, Benzoësäure, Salicylsäure und Weinsäure. BOESEKEN und WATERMAN gaben die Grenzkonzentration für Penicillium mit $1 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalenten $H^{\cdot}$-Ionen an (**7**). Bei weniger dissoziierten Säuren ist die Konzentration höher zu nehmen. In einzelnen Fällen, wie bei Chromsäure (**8**), Blausäure, kommt noch eine wesentliche toxische Wirkung der Anionen hinzu. Überhaupt ist die Wirkung der Säureanionen durchaus nicht in allen Fällen praktisch zu vernachlässigen und mehr oder weniger stark wohl immer vorhanden. Daß unter Umständen die unzersetzten Säuremolekel stärker wirksam sind, wurde bereits erwähnt, und muß bezüglich der organischen Säuren (Fettsäuren) an einer späteren Stelle noch eingehender berührt werden. Für die starken Mineralsäuren geht jedoch auch aus den Erfahrungen von PAUL und KRÖNIG sowie HEALD (**9**) die Prävalenz der Wasserstoffionenwirkung hervor, für die sauren Alkalisalze ebenso aus den Angaben von KAHLENBERG und AUSTIN (**10**). Für verdünnte wässerige Salzsäure haben die Untersuchungen von PAUL, BIRSTEIN und REUSS (**11**) ergeben, daß die desinfizierende Wirkung auf Staphylocokken, welche auf Granaten angetrocknet waren, langsamer als die Wasserstoffionenkonzentration zunimmt. Der Wirkungszuwachs läßt sich vielmehr gut durch die Proportionalität zur Quadratwurzel der Konzentration ausdrücken. Eine

---

1) Vgl. W. E. GARRY, Zentr. Physiol. (1905), p. 605. — **2**) E. W. TOWLE, Amer. Journ. Physiol., *12*, 220 (1904). — **3**) B. STANGE, Botan. Ztg. (1892), p. 253. M. JARIUS, Landw. Versuchsstat., *32*, 149 (1885). PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., *I*, 414; *II*, 137 (1901). O. REINHARDT, Festschr. f. Schwendener (1899), p. 430. — **4**) H. FITTING, Ztsch. f. Botan., *3*, 209 (1911). — **5**) Vgl. E. RIEHM, Ztsch. Naturwiss., *77*, 281 (1905). — **6**) L. KAHLENBERG u. R. H. TRUE, Botan. Gaz., *22*, 81 (1896); Journ. Amer. Med. Assoc. (18. July 1896). — **7**) J. BOESEKEN u. WATERMAN, Kgl. Akad. Amsterdam (April 1912). — **8**) Über CrO_3: A. SZILI, Pflüg. Arch., *130*, 134 (1909). — **9**) HEALD, Botan. Gaz., *22*, 125 (1896). — **10**) L. KAHLENBERG u. R. M. AUSTIN, Journ. Phys. Chem., *4*, 553 (1900). Wirkung saurer Salze auf Aspergillus: A. KIESEL, Compt. rend., *155*, 193 (1912). — **11**) TH. PAUL, G. BIRSTEIN u. A. REUSS, Biochem. Ztsch., *29*, 202 (1910).

einwandfreie Erklärung für dieses Verhältnis, welches an die SCHÜTZsche Regel der Fermentchemie erinnert, ließ sich bisher jedoch noch nicht geben. Nach HARVEY (1) würde hingegen die Salzsäurewirkung auf Chlamydomonas dem Gesetze unimolekularer Reaktionen entsprechen. Durch Zusatz von Neutralsalzen kann man nach PAUL, BIRSTEIN und REUSS (2) die Desinfektionswirkung der Säuren erhöhen, und zwar proportional zur zugefügten Salzkonzentration. Nach den drei genannten Autoren, sowie nach den im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen steigt bei allen Säuren die Wirkung mit der Temperatur. Der Temperaturquotient pro 10° ist für die niedrigeren Temperaturen 2—3, für höhere Temperaturen aber bedeutend größer. Das gleiche gilt aber auch für andere Stoffe, z. B. Alkohole.

Die Angriffsweise der Säuren ist bisher nicht aufgeklärt. Es ist bei Versuchen mit höheren Organismen möglich, daß der Säuretod nicht durch allgemeine Zellvergiftung, sondern vorerst durch lokale Wirkung auf ein bestimmtes Organ zustande kommt; dieses Bedenken gilt auch für die von LOEB (3) mitgeteilte Entgiftung von HCl und organischen Säuren durch hinzugefügtes NaCl oder $CaCl_2$. Der von KAHLENBERG und TRUE für die Wirkung stark dissoziierter Säuren auf Keimwurzeln angegebene Grenzwert 1 M. auf 6400 l dürfte nach den im hiesigen Institute gemachten Erfahrungen größere Bedeutung haben, wenn auch die Arbeiten über die genaue Festlegung dieses Wertes noch abgewartet werden müssen. Nach eigenen Versuchen (4) wird die Läsion der Plasmahaut von Zellen höherer Pflanzen durch Säuren in dem Maße, daß Austritt von Zellcontentis (Gerbstoff, Anthocyan) erfolgt, bei 1 Mol. auf 12 800 l und 1 Mol. auf 6400 l noch nicht, hingegen deutlich bei 1 Mol. auf 5000 und 3200 l beobachtet; daher dürfte allgemein der KAHLENBERG-TRUEsche Wert der Säurevergiftung auf eine Wirkung auf die Plasmahaut der Zellen zu beziehen sein. Da weiter mit der abnormen Durchlässigkeit auch eine Aufhebung des normalen Zellturgors verbunden ist, und das Längenwachstum mit dem Zellturgor in nahen Beziehungen steht, so muß die Hemmungsgrenze für das Wurzelwachstum nahezu denselben Wert ergeben. Durch weitere hierorts angestellte Untersuchungen hat sich ergeben, daß die Säurekonzentration 1 Mol auf 6400 l für die starken Säuren eben imstande ist eine Natriumoleatlösung zu übersäuren, welche äquicapillar mit der Oberflächenspannung der Plasmahaut [0,68 für $(H_2O)\sigma = 1$] ist. Dies könnte möglicherweise auf eine Wirkung der Säure auf die Fettemulsion in der Plasmahaut deuten. Andererseits haben Versuche von ENDLER gezeigt, daß der isoelektrische Punkt der Plasmahautkolloide, gemessen durch die Exosmose von aufgenommenem Methylenblau unter Zusatz von OH und H-Ionen, gleichfalls ungefähr bei 1 : 6400 l Säure liegen dürfte (zwischen $1{,}56 \cdot 10^{-4}$ und $0{,}78 \cdot 10^{-4}$ $H^{\cdot}$-Konzentration); hier mag es sich wohl um die Umladung der amphoteren Plasmaproteide handeln. Die kritische $H^{\cdot}$-Konzentration ist für Penicillium durch BOESEKEN und WATERMAN wie oben erwähnt mit $1 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalenten bestimmt worden. Nach MICHAELIS und TAKAHASHI (5) beträgt sie für die Säurehämolyse der roten Blutzellen ebenfalls $1 \cdot 10^{-5}$. Die Wirkungsgrenze

---

1) H. W. HARVEY, Ann. of Botan., *23*, 181 (1901). — 2) TH. PAUL, BIRSTEIN u. A. REUSS, Biochem. Ztsch., *29*, 249 (1910). — 3) J. LOEB u. H. WASTENEYS, Biochem. Ztsch., *33*, 489 (1911); *39*, 167 (1912). — 4) F. CZAPEK, Ber. Botan. Ges., *28*, 161 (1910). Methode z. direkt. Best. d. Oberflächenspannung d. leb. Plasmahaut, p. 72 (Jena 1911). — 5) L. MICHAELIS u. D. TAKAHASHI, Biochem. Ztsch., *29*, 439 (1910).

für die Säuren ist aber sicher nicht für alle Zellen von Pflanzen dieselbe. Nach den hierorts von KISCH (1) ausgeführten Versuchen ist für Hefezellen erst 1 Mol HCl, H_2SO_4, HNO_3 auf 9—10 l deletär wirksam, für Bacterien erst vielleicht noch höhere Konzentrationen. Diese Resistenz hängt möglicherweise mit einer viel höheren Oberflächenaktivität der Plasmahautstoffe zusammen, indem die Plasmahaut der Hefe, wie auch der untersuchten Schimmelpilze erst durch Alkohole in Konzentrationen von der halben Oberflächenspannung (Wasser — Luft = 1) zerstört wird, während der Grenzwert der tödlichen Oberflächenaktivität bei Phanerogamenzellen bei 0,68 liegt. Daß Schimmelpilze relativ viel Säure vertragen, geht auch aus den Erfahrungen von FRIEDEL (2) und WÄCHTER (3) hervor; bekanntlich werden mitunter große Mengen Oxalsäure in der Kulturflüssigkeit gefunden.

Noch größere Säurekonzentrationen werden nach den Versuchen von KISCH von Bacterien vertragen, was noch genauerer Feststellung bedarf. In der Literatur wird in der Regel nur über Wachstumshemmung durch bestimmte Konzentrationen berichtet, die allerdings oft schon in größerer Verdünnung der Säure erfolgt. Schon LINGELSHEIM (4) zeigte, daß hierbei die Art der Säure gänzlich gegenüber dem Aciditätsgrad zurücktritt. Für verschiedene Bacterienarten wurden die antiseptischen Säure-Grenzkonzentrationen von SIEBER (5) bestimmt. Prodigiosus gedeiht noch wohl in 0,1 %iger Milchsäure (6), auch Diphtheriebacillen (7) und Eiterstreptococken (8) wachsen noch auf saurem Substrat, und besondere Aufmerksamkeit erregte die Fähigkeit des Tuberkuloseerregers auf saurem Substrat eine Begünstigung seines Gedeihens zu zeigen (9). Man weiß übrigens wie verbreitet die ausgiebige Erzeugung organischer Säuren, wie Milchsäure, Buttersäure, Oxalsäure bei Bacterien ist, die besonders aus Kohlenhydratnahrung so massenhaft entstehen, daß das Wachstum eine Hemmung erfahren kann (10). Bei Bacterienkulturen tut man bekanntlich im allgemeinen gut, die Reaktion des Substrates im Beginne genau neutral zu stellen.

Algen sind gegen verdünnte Säuren allgemein sehr empfindlich; in ENDLERs Versuchen war nur eine marine Vaucheria-Form relativ stark resistent. MIGULA (11) gibt an, daß Spirogyra orbicularis Kütz. schon durch 0,05 % freie Phosphorsäure getötet wird. Sehr kleine Säuremengen stimulieren das Längenwachstum dieser Alge, stören aber bereits den Zellteilungsvorgang. Bringt man die Alge in reines Wasser zurück, so erfolgt rapide Zellteilung, bis die in dem sauren Medium abnorm verlängerten Zellen wieder ihre normalen Dimensionen erreicht haben. Für eine Süßwasser-Vaucheria fand KLEBS (12) völlige Hemmung des Wachstums durch 0,05 % freie Säure.

---

1) B. KISCH, Biochem. Ztsch., *40*, 152 (1912). — 2) J. FRIEDEL, Bull. Soc. Bot. France, *52*, 182 (1905). — 3) W. WÄCHTER, Zentr. Bakt. II, *19*, 176 (1907). Vgl. ferner CL. FERMI u. POMPONI, Ebenda, *2*, 574 (1896). WEHMER, Ztsch. Spiritusindustr. (1901), Nr. 14. — 4) v. LINGELSHEIM, Ztsch. Hyg., *8*, 201. Säureagglutination bei Bacterien: M. BENIASCH, Ztsch. Immun.forsch. I, *12*, 268 (1912). — 5) N. SIEBER, Journ. prakt. Chemie, *19*, 433 (1879). Für Paramaecium: BARRAT, Proceed. Roy. Soc. Lond. (10. Aug. 1904). — 6) G. SCHLÜTER, Zentr. Bakt., *11*, 589 (1892). — 7) L. CORBETT, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 251 (1897). — 8) R. TURRÒ, Zentr. Bakt., *17*, 865 (1895). — 9) PROSKAUER u. BECK, Ztsch. Hyg., *18*, 128 (1894). G. JOCHMANN, Hyg. Rdsch., *11*, 3 (1901). E. DE SCHWEINITZ u. DORSET, Un. St. Dep. Agric. Bull. (1896). — 10) F. v. SOMMARUGA, Ztsch. Hyg., *15*, 291 (1893). ROLLY, Arch. Hyg., *41*, 406 (1902). A. CAPALDI u. PROSKAUER, Ztsch. Hyg., *23*, 452 (1896). — 11) W. MIGULA, Diss. (Breslau 1889). — 12) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanz., p. 68 (1896). Für Algen noch O. LOEW, Giftwirkungen, p. 33.

Für Phanerogamen ist die günstige Wirkung schwach saurer Reaktion auf die in Wasserkultur gehaltenen Pflanzenwurzeln wohlbekannt. MAXWELL (1) versuchte mit Zusatz verschieden starker Citronensäurelösungen in Topfkulturen die Resistenz der Pflanzen gegen Säure zu prüfen. Schon 0,02% bedingte in den meisten Fällen Hemmung; 0,1% war nicht wesentlich giftiger. Eine merkwürdig hohe Widerstandsfähigkeit bewies die Perlhirse, welcher selbst Begießen mit 1,0% Citronensäure wenig anhaben konnte; die Pflanzen zeigten bloß einen vorübergehenden Wachstumsstillstand und wuchsen später, an den Säuregehalt gewöhnt, ziemlich rasch heran. Die Tentakelzellen von Drosera vertragen nach DARWIN (2) noch 0,23% Weinsäure oder Citronensäure, sind jedoch gegen viele andere Säuren empfindlicher. Über die Wirkung der Säuren resp. der Wasserstoffionen als Keimungsreize bei Samen hat A. FISCHER (3) eingehende Studien angestellt. Nicht zu verwechseln mit derartigen Stimulationen sind selbstverständlich die fördernden Wirkungen, welche Säurebehandlung bei hartschaligen Samen durch Zerstörung der Samenschale zur Folge hat (4). Angaben über Säurewirkung bei Pollenkörnern hat SABACHNIKOFF (5) geliefert.

Daß organische Säuren nicht nur durch die Wasserstoffionenkonzentration wirken, sondern auch durch die Anionen, und nicht dissoziierten Molekel, ihre Diffusionsgeschwindigkeit usw., wird noch weiter unten auszuführen sein (6). Länger nicht erneuerte Zuckerlösung kann nach LOEB (7) gleichfalls durch Säurebildung toxische Wirkungen hervorrufen, und man kann durch Zufügung von Salzen ($^m/_8$ NaCl, KCl, $CaCl_2$) diesen Effekt erheblich herabsetzen.

Die Giftwirkung der Laugen ist, wie PAUL und KRÖNIG (l. c.) zuerst gezeigt haben, durch die OH'-Ionenkonzentration ebenso bestimmt wie die Säurewirkung durch die $H^{\cdot}$-Konzentration. Äquivalente Lösungen starker Basen dürfen in hinreichend hoher Verdünnung als gleich wirksam angesehen werden. PAUL und KRÖNIG ließen, um die Abhängigkeit der Alkaliwirkung von der elektrolytischen Dissoziation der Base zu zeigen, eine Lösung von 1 Grammolekel jeder Base in 1 l auf Bacterien $8^1/_4$ Stunden einwirken, wuschen die Bacterien aus und legten von ihnen Plattenkulturen an. Es gingen auf: bei Anwendung von KOH 31 Kolonien, von NaOH 33 Kolonien, von LiOH 44 Kolonien und von NH_3 äußerst zahlreiche Kolonien — völlig parallel mit der elektrolytischen Dissoziation. KAHLENBERG und TRUE gewannen analoge Ergebnisse für das Wachstum von Lupinenwurzeln, F. LOEW (8) für Maiswurzeln.

Das Eindringen von sehr verdünnten Alkalien in lebende Zellen ist bei stark gerbstoffhältigen Zellen (Spirogyra, Echeveria, Saxifraga sarmentosa) äußerst leicht an der tropfigen intravitalen Ausfällung des gerbstoffhältigen Zellsaftes („Aggregation“ von CHS. DARWIN, „Proteosomen“ von O. LOEW und BOKORNY) zu verfolgen. Mit diesem intracellulären Ausfällungsphänomen tritt gewöhnlich eine, wenn auch leichte und vorüber-

---

1) W. MAXWELL, Landw. Versuchsstat., *50*, 325 (1898). — 2) CH. DARWIN, Insektenfress. Pflanzen, p. 175 (1876). — 3) A. FISCHER, Ber. Botan. Ges., *25*, 108 (1907). Für organ. Säuren: G. PROMSY, Compt. rend., *152*, 450 (1911). — 4) Hierzu z. B. A. ZIMMERMANN, Pflanzer, *2*, 305 (1906). H. LOVE u. LEIGHTY, Cornell Univ. Coll. Agric. Exp. Stat. Bull. (1912), p. 312. — 5) v. SABACHNIKOFF, Soc. Biol., *72*, 191 (1912). — 6) Vgl. J. LOEB, Biochem. Ztsch., *15*, 254 (1909). H. BRAEUNING, Pflüg. Arch., *102*, 163 (1904). L. KLOCMANN, Diss. (München 1911). — 7) J. LOEB, Journ. of Biol. Chem., *11*, 415 (1912). — 8) FRED A. LOEW, Science, *18*, 305 (1903).

gehende Hemmung des Wachstums durch das verdünnte Alkali ein. An Keimpflanzen wurden diese Wirkungen verdünnter Alkalien zuletzt von BOKORNY (1) näher verfolgt. Alle diese Erscheinungen gehen jedoch, wenn durch Einlegen in reines Wasser für die Möglichkeit einer exosmotischen Abgabe des OH' gesorgt wird, wieder zurück, ohne bleibende Alterationen zu hinterlassen. Verschiedene Erfahrungen beweisen, daß die Permeabilität der Plasmahaut bei Gegenwart geringer OH'-Konzentrationen für viele Stoffe wesentlich erhöht ist. Für (basische) Farbstoffe hat dies ENDLER im hiesigen Laboratorium näher experimentell dargetan.

Bemerkenswert sind die durch manche verdünnte Alkalien (Chinin, NH_3, Phenylendiaminbase) in lebendem Plasma erzeugbaren Erscheinungen, welche sich im Auftreten von Tröpfchen mit lebhafter BROWNscher Bewegung und in Vibrationen der Chloroplasten äußern. Diese von BORESCH im hiesigen Institute aufgefundene Erscheinung, welche an Plasmaballen aus angeschnittenen Vaucheriaschläuchen in VAN 'T HOFFscher Lösung (0,1) beobachtet wurde, ist sicher reversibel. Außer der von Eiweiß und Kohlenhydraten her wohlbekannten Wirkung von OH'-Ionen auf die Quellbarkeit wissen wir sehr wenig über die Natur der Alkaligiftwirkungen. Hervorzuheben ist die Hemmung der OH'-Wirkung durch Cyankalium und durch Sauerstoffmangel, welche zunächst für das unbefruchtete Seeigelei durch LOEB (2) sichergestellt worden ist.

So wie die Resistenz gegen H'-Ionen, so ist auch die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Organismen gegen OH'-Giftwirkungen sehr verschieden. Es gibt Pflanzen, welche gegen OH' empfindlicher sind als gegen H', und solche, welche das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Bacterien vertragen mitunter nicht wenig Alkali. Typhusbacillen sterben nach KITASATO (3) zwischen 0,1—0,14 % KOH; Choleravibrionen werden aber erst durch 0,18 % getötet. Alkalicarbonat wird meist bis 0,5 % vertragen, von typhi bis 0,8 %, von cholerae bis 1,0 % K_2CO_3 (4). DEELEMAN (5) fand meist zwischen 0,34—1,7 % Normal NaOH oder 0,39—1,95 % Normal Na_2CO_3 das Wachstumsoptimum; einige Formen ertrugen aber bis 5,85 % Na_2CO_3. Heiße Sodalösung ist ein treffliches Abtötungsmittel für Bacterien, welches zu 5 % 1 Stunde lang angewendet, sicher wirkt (6). $Ca(OH)_2$ ist für typhi und cholerae viel toxischer als die Ätzalkalien (LIBORIUS), da auch Kationenwirkung hinzutritt. Aus den Untersuchungen von BLUMENTHAL (7) geht deutlich hervor, welchen außerordentlichen Einfluß Alkaligehalt des Substrates auf den ganzen Gang des bacteriellen Stoffwechsels entfalten kann; speziell die Bildung von Indol, H_2S, Methylmercaptan bei der Eiweißfäulnis wird sehr merklich durch die alkalische Reaktion des Substrates quantitativ beeinflußt. Übrigens produzieren Bacterien auch Alkali, wie die NH_3-Entwicklung bei der Eiweißfäulnis, die steigende Alkalescenz bei der KNO_3-Zersetzung durch denitrifizierende Bacterien zeigt.

FERMI und POMPONI, sowie BOKORNY (8) gaben Daten bezüglich der Resistenz von Hefe und Oidium gegen Alkali. Hefe wird durch 0,5 %ige

---

1) TH. BOKORNY, Zentr. Bakt. II, *32*, 587 (1912). — 2) J. LOEB, Biochem. Ztsch., *26*, 289 (1910). — 3) KITASATO, Ztsch. Hyg., *3*, 418. — 4) LIBORIUS, Ebenda, *2*. PFUHL, Ebenda, *6*, 97; *7*, 363; *12*, 509. Auch LOEW, l. c., bezügl. Algen. — 5) M. DEELEMAN, Arb. kais. Gesundh.amt, *13*, III (1897). W. HESSE, Ztsch. Hyg., *15*, 183 (1894). Für Streptocokken: PH. RAHTJEN, Diss. (Rostock 1906). — 6) SIMON, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 1793; Ztsch. Hyg., *43*, II. KURPJUWEIT, Ebenda (1903). — 7) F. BLUMENTHAL, Ztsch. klin. Med., *28*, 222 (1895). — 8) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *30*, 1249 (1906).

NaOH getötet und 1—2,5 % K_2HPO_4 wirkt schädlich. Schimmelpilze werden leicht durch alkalische Reaktion ihres Mediums gehemmt.

Das Wachstum von Vaucheria wird nach KLEBS durch 0,1 % K_2CO_3 noch nicht unterdrückt, während die Zoosporenbildung schon in der 20 mal schwächeren Lösung leidet. Da O. LOEW im stark alkalischen Wasser des Owens Lake in Nordamerika mit 2,5 % Sodagehalt noch viele Tiere und Schimmelpilze in Lebenstätigkeit sah, so ist zu vermuten, daß hohe Anpassungen an alkalische Medien vorkommen, worüber Untersuchungen noch erwünscht wären.

Daß auch kolloidale Magnesiumlösung physiologische Wirkungen (Stimulation des Wachstums von Weizenkeimlingen) zu erzeugen vermag, hat MICHEELS (**1**) gezeigt. Über die praktisch wichtigen Schädigungen der Vegetation durch Sodastaub und Ammoniakgas sind die Angaben von BÖMER, HASELHOFF und KÖNIG (**2**) zu vergleichen. Angaben über die Stimulation von Samenkeimung durch Alkalien hat A. FISCHER (**3**) geliefert.

Während von den Kationen $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ kaum eine stimulierende Wirkung auf das lebende Protoplasma bekannt ist, gehören die Kationen der Rubidium-, Caesium- und Lithiumsalze in geringen Konzentrationen entschieden zu den Stimulantien. Rubidiumsalze, ebenso Caesiumsalze fördern nach BOKORNY (**4**) das Wachstum von Hefe und von Phanerogamenkeimlingen. Auch nach NAKAMURA (**5**) entfalten Lithium- und Caesiumsalze auf das Wachstum von Phanerogamen eine leicht stimulierende Wirkung. RAVENNA und MAUGINI (**6**) fanden übrigens verschiedene Blütenpflanzen gegen Lithium verschieden resistent; im ganzen sind aber Lithiumsalze nicht so giftig als es älteren Angaben zufolge scheinen könnte. Von den zweiwertigen Kationen $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ sind gleichfalls Reizwirkungen bekannt; besonders Barytsalze wirken auf alle Pflanzenzellen in geringen Dosen stimulierend und in größeren hemmend und tödlich. Strontiumsalze können die Darreichung von Kalksalzen in keiner Weise ersetzen [LOEW (**7**)].

Die relative Giftwirkung reiner Metalle im Kontakt mit Wasser auf Phanerogamenwurzeln wurde von COPELAND und KAHLENBERG (**8**) näher untersucht. Die relative Toxicität stimmt gut überein mit der Stellung der Metalle in der von NEUMANN (**9**) bestimmten Reihenfolge hinsichtlich ihres Potentials im Vergleich zum Wasserstoff: Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Tl, Fe, Co, Ni, Pb, H, Bi, As, Sb, Sn, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au. Bis zu Hg waren alle Metalle, mit Ausnahme von Al, Sn, vielleicht auch Mg, schädlich und, mit Ausnahme von Mn und Bi, während der Versuchsdauer tödlich. Hg und Ag waren manchmal schädlich, Pd, Pt, Au schienen nie schädliche Wirkungen zu entfalten. Die meisten Erfahrungen besitzt man über die Wirkung metallischen Kupfers, welches, wie NÄGELI in seinen „oligodynamischen Wirkungen" zuerst beschrieb, Wasser stark toxische Eigenschaften erteilt. Das destillierte Wasser verdankt seine Giftwirkung auf Spirogyra und andere

---

1) H. MICHEELS u. P. DE HEEN, Bull. Ac. Roy. Belg. (1907), p. 119. — **2**) BÖMER, HASELHOFF u. KÖNIG, Landw. Jahrb., *21*, 407 (1892). — **3**) A. FISCHER, Ber. Botan. Ges., *25*, 108 (1907). — **4**) TH. BOKORNY, Biochem. Ztsch., *43*, 453 (1912); Zentr. Bakt., *35*, 118 (1912). — **5**) M. NAKAMURA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *6*, 153 (1904). — **6**) C. RAVENNA u. A. MAUGINI, Rend. Acc. Lincei Roma (5), *21*, II, 292 (1912). — **7**) O. LOEW, Flora, *102*, 96 (1911). — **8**) COPELAND u. KAHLENBERG, Transact. Wiscons. Ac. Sci., *12*, 454 (1899). Für Bacterien: BOLTON, Internat. med. Mag. (1894). — **9**) NEUMANN, Ztsch. physik. Chem., *14*, 193 (1894). Vgl. auch V. LUSINI, Real. Accad. dei Fisiocritic. (20. März 1910).

Pflanzen wohl ausschließlich den darin enthaltenen, aus der Destillierblase stammenden Cu-Spuren (**1**); damit stimmen die Erfahrungen über „negative Katalyse" durch Bindung dieser Cu-Spuren gut überein. KRAEMER (**2**) zeigte, daß Bacterien in wenigen Stunden sterben, wenn ein Stückchen Cu-Folie in die Nährflüssigkeit gelegt wird. Diese Metallwirkungen sind keine Effekte sui generis, sondern beruhen auf der Bildung von Metallionen in Gegenwart des Wassers. Kolloidale Metallösungen wirken bedeutend stärker infolge der außerordentlich großen Oberflächenentfaltung. Näheres hierüber ist besonders am Silbersol (Collargol), Quecksilbersol, Kupfersol experimentell in Erfahrung gebracht worden.

Die älteren Erklärungsversuche für das Zustandekommen der Metallgiftwirkung sind sämtlich unzureichend. Beziehungen zwischen Giftwirkung und Atomgewicht haben sich in wissenschaftlich brauchbarer Weise kaum ergeben (**3**). SCHULTZ dachte an Oxydations- und Reduktionsprozesse in den Zellen. O. LOEW (**4**) stellte die Schwermetalle zu seiner Gruppe der durch Salzbildung wirkenden Gifte; die Metalle sollen auf die Amino- oder COOH-Gruppe der Aminosäuren einwirken. KUNKEL (**5**) meinte, es handele sich um eine Bindung der aufbauenden Proteinstoffe durch die toxischen Schwermetalle. Von modernen Ansichten ist besonders die Heranziehung von Kolloidreaktionen (Adsorptionserscheinungen) und von katalytischen Wirkungen zur Erklärung der Metallwirkungen zu nennen. Die biologische Auswertung von Adsorptionsphänomenen auf diesem Gebiet nahm besonders von der Erfahrung LOEBS (**6**) ihren Ausgang, daß die schädlichen Wirkungen des reinen NaCl, oder von K-, Li-, NH_4-Chloridlösungen sofort paralysiert werden, wenn man $CaCl_2$ in kleiner Menge hinzufügt; andere zweiwertige Ionen (Zn, Pb) wirken ebenso wie Ca, und zwar kann 1 Mol $ZnSO_4$ 1000 Mol NaCl entgiften, während 50 Mol NaCl nötig sind, um 1 Mol $ZnSO_4$ zu paralysieren. Hg und Cu-Ionen zeigen diese entgiftenden Wirkungen nicht. Spuren von dreiwertigen Ionen vermögen die schädlichen Einflüsse einwertiger Ionen gleichfalls zu äquilibrieren. Es ist kaum anders möglich, als diese viel zitierten „antagonistischen Ionenwirkungen" als Verdrängungserscheinungen aufzufassen, indem die mehrwertigen Ionen die einwertigen aus ihrer Adsorption im Plasma verdrängen. Damit steht es im Einklang, wenn SZÜCS (**7**) fand, daß man Kupferlösungen durch das dreiwertige Aluminium entgiften kann. Die Kurven, welche sich aus der graphischen Darstellung der experimentellen Daten ergeben, stimmen völlig mit gewöhnlichen Adsorptionsisothermen überein. Die Entgiftung von Alkaloiden (Chinin) und von Farbstoffen (Methylviolett) geschieht gleichfalls durch dreiwertige Metallionen ($Al^{\cdots}$), wie SZÜCS fand, am intensivsten. Da die SCHULZEsche Wertigkeitsregel beim Ausflocken von Kolloiden, Aussalzen usw. allgemein gilt, so wird es sich auch bei der Schwermetallionenwirkung auf das Zellplasma zunächst um Zustandsänderungen von Kolloiden handeln müssen. Bei Eiweißkörpern werden, wie wir wissen, derartige Fällungen sehr rasch irreversibel und so werden auch im Plasma rasch einsetzende Denaturierungsprozesse bei Schwermetallwirkungen anzunehmen sein.

---

1) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *29*, 687 (1905). — **2**) H. KRAEMER, Amer. Journ. Pharm., *77*, 265 (1905); *78*, 140 (1906); Amer. Med., *9*, 275 (1905); Proceed. Amer. Phil. Soc., *49*, 51 (1905). MOORE u. KELLERMANN, U. S. Dep. Agric. Washingt. (1905). — **3**) Vgl. W. SIGMUND, Programm Realschule Karolinental (1902). — **4**) O. LOEW, Giftwirkungen (1893), p. 35. — **5**) KUNKEL, Handb. d. Toxikol. (1890), p. 118. — **6**) J. LOEB, Pflüg. Arch., *88*, 68 (1901); *93*, 246 (1902); *97*, 394 (1903) u. spätere Bde. A. MOORE, Amer. Journ. Physiol., *4*, 386 (1900). — **7**) J. SZÜCS, Jahrb. wiss. Botan.. *52*, 85 (1912).

MICHEELS (1) hat diese Verhältnisse an Keimlingsmaterial völlig bestätigen können, und man wird zweifelsohne die allgemeine Bedeutung der SCHULZEschen Wertigkeitsregel und der Adsorption für Schwermetallwirkungen bei Pflanzen bestätigt finden. Da sich nach HARDY (2) nur entgegengesetzt geladene Teilchen ausflocken, so wäre es möglich, daß sich die Schwermetallwirkungen durch Umladung der elektronegativen Plasmakolloide schwächen lassen. Analoge Verhältnisse für die Adsorption von Farbstoffen wurden bereits von ENDLER im hiesigen Laboratorium wahrscheinlich gemacht.

Wenig Anhaltspunkte haben sich bisher in der Richtung ergeben, daß die Schädlichkeit aufgenommener Schwermetallionen in der Erzeugung katalytischer Reaktionen beruht; eventuell könnte man Versuchsergebnisse von RANKIN (3) dahin deuten, daß Al, Zn und Cu, welche bei Gegenwart von Sauerstoff stark bactericid wirken, durch Peroxydbildung und freie Sauerstoffionen oxydative Wirkungen auf katalytischem Wege hervorrufen. Dem Gesagten ist auch zu entnehmen, daß sich Angaben über Metallgiftwirkungen nur auf Lösungen mit einer Art Metallionen beziehen sollten, und daß überall, wo verschiedene Ionen gleichzeitig vorhanden sind, die Wirkungen wegen des „Antagonismus“ sehr different ausfallen können. Dies hat man bei der Beurteilung der Literaturangaben wohl zu beachten, und manche Widersprüche werden sich durch den dargelegten Sachverhalt verstehen lassen.

So bleibt zu erforschen, inwieweit die Giftigkeit der Lithiumsalze, welche in den Arbeiten von NOBBE, GAUNERSDORFER, RICHARDS, FEODOROFF (4) und anderen Forschern behandelt wurde, durch die Versuchsbedingungen modifiziert werden kann. Das Gleiche gilt von Rubidium, bei dem BENECKE (5) für Aspergillus ungünstigen Einfluß beobachte und LOEW (6) für Phanerogamen in sehr kleinen Mengen eine stimulierende Wirkung auf das Wachstum fand, ebensowohl für das nach BENECKE noch giftigere Caesium. Auch die Kontroversen über die Rolle des Strontiums zählen hierher (7), desgleichen die so verschiedenen Ergebnisse, welche mit Mg-Salzen unter differenten Bedingungen erzielt worden sind. Endlich stimmen die Autoren im Hinblick auf das Baryum nicht ganz überein. Manche zweiwertigen Kationen wirken wohl spezifisch giftig, was selbst für den Kalk nicht ausgeschlossen ist (8). Aber auch die Wechselwirkungen mit dem zweiwertigen Zinkion gehören nach den erwähnten Feststellungen von LOEB hierher. BAUMANN (9) fand 1 mg Zn pro Liter ($ZnSO_4$) noch für die verschiedensten Pflanzen unschädlich; bei der fünffachen Konzentration gingen bereits

---

1) H. MICHEELS, Compt. rend. (24. Dez. 1906). — 2) HARDY, Journ. of Physiol., *24*, 301 (1899); Ztsch. physik. Chem., *33*, 385 (1900). — 3) A. C. RANKIN, Proceed. Roy. Soc. Lond. B., *82*, 78 (1910). — 4) NOBBE, Landw. Versuchsstat., *13*, 374 (1871). J. GAUNERSDORFER, Ebenda, *34*, 171 (1887). RICHARDS, Jahrb. wiss. Botan., *30*, 665 (1897). FEODOROFF, Just (1898), *I*, 53. — 5) W. BENECKE, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 508 (1895). — 6) O. LOEW, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, *5*, 461 (1903). — 7) Vgl. HASELHOFF, Landw. Jahrb., *22*, 851 (1893). SUZUKI, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, *4*, 69 (1900). O. LOEW, Landw. Jahrb., *32*, 509 (1904). P. BRUCH, Ebenda, p. 517. Früher NÄGELI, Untersuch. üb. d. niederen Pilze (1882), p. 73. MOLISCH, Wien. Ak., 103, *I*, 568 (1894). H. COUPIN, Compt. rend., *130*, 791 (1900). HASELHOFF, Landw. Jahrb. (1895), p. 962 (Baryum). — 8) Vgl. G. DELOGU, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 332. J. ALOY u. BARDIER, Ebenda, Nr. 129. R. WINDISCH, Landw. Versuchsstat., *54*, 283 (1901). H. COUPIN, l. c. H. DEETJEN, Berlin. klin. Woch.schr. (1904), Nr. 16. — 9) A. BAUMANN, Landw. Versuchsstat., *31*, 1 (1884). NOBBE, BÄSSLER u. WILL, Ebenda, *30*, V/VI (1884). KÖNIG, Biedermanns Zentr. (1879), p. 564.

einige der untersuchten Gewächse zugrunde; Coniferen vertrugen jedoch noch die 10fache Konzentration schadlos. Die Giftwirkung auf Bacterien stellte DIENERT (**1**) fest. Eine Reihe neuerer Autoren befaßt sich mit der seit RAULIN bekannten stimulierenden Wirkung des Zinks auf das Wachstum von Schimmelpilzen und Phanerogamen (**2**). Bei Aspergillus soll sich die Reizwirkung des Zinks so intensiv gestalten, daß 1 Teil Zn sich zu 1 Teil N hinsichtlich der Wirkung verhält wie 22 : 100 000 [„Nützlichkeitskoeffizient" nach JAVILLIER (**3**)]. Die Invertinbildung soll nach demselben Autor bei Weglassung des Zn stark vermindert sein (**4**). Hefe wird durch 1 % $ZnSO_4$ nach BOKORNY (**5**) völlig gehemmt. Bei Feldversuchen ergab sich das Zink als ausgesprochenes Reizmittel; Mais zeigte eine Mehrproduktion von 18—25 % an Trockensubstanz [JAVILLIER (**6**)].

Das Beryllium ist noch sehr wenig toxikologisch kekannt, ebenso ist das Cadmium noch zu untersuchen (**7**).

Von den Erdmetallkationen ist das Ion Aluminium hinsichtlich seiner Reizwirkungen am besten bekannt. Wir haben von diesen dreiwertigen Ionen von vornherein starke adsorptive Wirkungen zu erwarten. Dies hat sich in der Tat in den Untersuchungen von FLURI (**8**), SZÜCS (**9**) und MINES (**10**) voll bestätigt gefunden. Der erstgenannte Autor hat zuerst die merkwürdige Tatsache beschrieben, daß die Plasmahaut nach Einwirkung verdünnter Aluminiumsalzlösungen eine eigentümliche Starre gewinnt, so daß die Zellen nicht mehr plasmolysierbar sind. Nach SZÜCS ist jedoch diese Wirkung nicht etwa auf eine Erhöhung der Permeabilität für plasmolysierende Stoffe zurückzuführen, sondern auf eine Zustandsänderung des Plasmas, welches starrer wird und sich bedeutend schwerer zentrifugieren läßt. Bemerkenswert ist es, daß diese Kongelation durch Auswaschen des Al in Wasser rückgängig zu machen ist. Methylviolett, Rhodamin und andere Farbstoffe, sowie Chinin und andere Alkaloide (nicht jedoch Coffein) zeigen ähnliche Effekte, die wohl nicht so leicht reversibel sind. Wendet man stärkere Lösungen von Al-Salzen an, so tritt der beschriebene Effekt nicht ein, so daß man bestimmte Kongelationszonen, der Fällungszonen bei Kolloiden entsprechend, anzunehmen hat. Stimulierende Effekte von Al sind mehrfach beschrieben (**11**). Wachstumshemmung durch Al-Salze bei Bacterien gibt AUFRECHT (**12**) an. Verringerung des Keimperzents von Samen bei Applikation von Tonerde fand MICHEELS (**13**). Lanthan und Yttrium verhalten sich nach FLURI in ihren Wirkungen dem Al ganz analog. Lanthan stimuliert Bacterienwachstum (**14**).

---

1) F. DIENERT, Compt. rend., *136*, 707 (1903). — **2**) G. BERTRAND u. JAVILLIER, Compt. rend., *152*, 900 (1911). M. JAVILLIER, Ebenda (9. Dez. 1907). B. SILBERBERG, Bull. Torr. Bot. Cl., *36*, 489 (1909). P. EHRENBERG, Landw. Versuchsstat., *72*, 15 (1910). Naturf. Ges. (1908), *2*, (I), 142. — **3**) JAVILLIER, Compt. rend., *155*, 190 (1912); Bull. Sci. Pharm., *19*, 513. — **4**) JAVILLIER, Compt. rend., *154*, 383 (1912). — **5**) TH. BOKORNY, Zentr. Bakt., *35*, 152 (1912). — **6**) JAVILLIER, Orig. Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem. New York, *15*, 145 (1912). — **7**) Cadmium: MOLISCH, Wien. Ak. (1893), *I*, 572. KNOP, l. c. (1885). Für Hefe: TH. BOKORNY, Zentr. Bakt., *35*, 152 (1912). — **8**) M. FLURI, Flora, *99*, 81, 1908). — **9**) J. SZÜCS, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 271 (1913). — **10**) G. R. MINES, Journ. of Physiol., *42*, 309 (1911). — **11**) J. STOKLASA, Compt. rend., *152*, 1340 (1911). A. HÉBERT, Ebenda (29. Juli 1907). — **12**) AUFRECHT, Botan. Zentr., *87*, 113 (1901). — **13**) H. MICHEELS u. P. DE HEEN, Bull. Ac. Roy. Belg. (1905), p. 520. Y. YAMANO, Bull. Coll. Agricult. Tokyo *6*, 429 (1905). — **14**) Tuberkelbacillus: A. FROUIN. Soc. biol., *72*, 1034 (1912).

Stimulierende Wirkungen sind von den Metallen der Erdmetallreihe mehrfach bekannt geworden. So berichten DRYFUSS und WOLF (1) über die mit zunehmendem Atomgewicht steigende Wirkung der Chloride) von Lanthan, Praseodym und Neodym, ALBERTONI, GARELLI und BARBIERI (2) über die bactericide Wirkung der Cersalze, HÉBERT (3) über die Effekte von Aluminium, Lanthan und Cer auf Aspergillus, und BÖTTCHER (4) über das Didym. Nach BOKORNY (5) sind Cero- und Ceri-Verbindungen für Mikroben ziemlich stark toxisch, hingegen für Algen nur schwache Gifte. Bei Phanerogamen fand ASO (6) kein ausgesprochenes Ergebnis mit Cerisulfat. Samarium ist nach FROUIN ein Stimulans für Tuberkelbacillen.

Die Kationen der Eisengruppe wirken in sehr geringen Konzentrationen allgemein typisch stimulierend. Für das Eisenchlorid gibt BOKORNY (7) als untere Wirkungsgrenze etwa 1:100000 an. Eisenvitrioldüngung hat auch in Feld- und Topfversuchen bei Phanerogamen deutliche Stimulationswirkungen auf das Wachstum ergeben, wie aus den Resultaten von KATAYAMA, UCHIYAMA und NAZARI (8) hervorgeht. Die Essiggärung aber wird nach ROTHENBACH und HOFFMANN (9) jedoch weder durch Ferro- noch durch Manganosulfat beschleunigt. Größere Eisenkonzentrationen erzeugen leicht Wachstumshemmungen, wie u. a. A. MAYER (10) sie beschrieben hat. Das komplexe Ferrocyanion im Ferrocyankalium kann nach SUZUKI (11) in wässeriger Nährlösung bei grünen Phanerogamen nicht als Eisenquelle zur Verhütung der Chlorose dienen. In Topfkulturen, wo es im Bodensubstrate gespalten wird, scheint es jedoch die Chlorose zu heilen. Immerhin hemmt es gleichfalls, in größeren Dosen angewendet, das Wachstum [KNOP (12)]. Das in den rohen Humussäuren enthaltene Eisen soll nach REMY und RÖSING (13) auf das Wachstum von Azotobacter Reizwirkungen ausüben. Reizwirkungen von sehr kleinen Mengen Ferrocyan wurde von LOEW und KOZAI (14) wohl bei Prodigiosus beobachtet, jedoch nicht bei anderen Bacterien. Die Wirkung von kolloidalem Eisen auf Mikroben wurde durch FOÀ und AGGAZZOTTI (15) studiert. Bei Aspergillus scheint das Eisen noch eine spezielle Wirkung auf die Erzeugung des dunklen Conidienpigmentes zu besitzen, welches nach den Angaben von LINOSSIER (16) sich durch Eisengehalt auszeichnet. Durch Eisenmangel wird die Conidienbildung unterdrückt und durch Eisendarreichung wieder hervorgerufen, wobei jedoch nach SAUTON (17) der Einfluß des Luftsauerstoffes in Betracht kommt, da sich die Sporen zuerst an jenen Stellen

---

1) B. J. DRYFUSS u. C. G. WOLF, Amer. Journ. Physiol., *16*, 314 (1906). Für Bacterien: FROUIN, Soc. Biol., *72*, 1034 (1912). — 2) ALBERTONI, GARELLI u. BARBIERI, Biochem. Zentr., *5*, 460 (1905). — 3) A. HÉBERT, Compt. rend. (29. Juli 1907). — 4) BÖTTCHER, Zentr. Bakt. II, *16*, 272 (1906). — 5) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *18*, 89 (1894). Für Hefe: Zentr. Bakt., *35*, 152 (1912). DROSSBACH, Zentr. Bakt. I, *21*, 57 (1898). FROUIN, l. c. (1912). — 6) K. ASO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *6*, 143 (1904). — 7) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *29*, 1201 (1905). — 8) T. KATAYAMA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 91 (1906). S. UCHIYAMA, Bull. Imp. Centr. Agr. St. Japan, *1*, 37 (1907). V. NAZARI, Rend. Acc. Linc. Roma (II), *19*, II, 361 (1910). — 9) F. ROTHENBACH u. W. HOFFMANN, Dtsch. Essigindustr., *11*, 125 (1907). — 10) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch., *40*, 19 (1892). — 11) S. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 203, 517 (1903). — 12) KNOP, Ber. Sächs. Ges. Leipzig, *35*, 39 (1885). — 13) TH. REMY u. G. RÖSING, Zentr. Bakt. II, *30*, 349 (1911). — 14) O. LOEW u. Y. KOZAI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 137 (1903). — 15) C. FOÀ u. A. AGGAZZOTTI, Biochem. Ztsch., *19*, 1 (1909). — 16) G. LINOSSIER, Compt. rend., *151*, 1075 (1910). — 17) B. SAUTON, Ebenda, p. 241 (1910).

bilden, welche mit der Luft in Berührung stehen. Für Hefe ist Ferrosulfat nach BOKORNY nicht besonders schädlich.

Eine besonders reiche Literatur knüpft sich an die Wirkungen des Mangans an. Wie LOEW in Gemeinschaft mit SAWA, ASO und NAGAOKA (**1**) dargetan hat, wird das Wachstum von Phanerogamen durch Manganosalze unverkennbar stimuliert. Dies ist durch zahlreiche neuere Arbeiten bestätigt worden. Die Wirkung ist jedoch nicht bei allen Pflanzenarten gleich stark, denn TAKEUCHI (**2**) fand bei Topfkulturen von Spinacia 41 % Mehrertrag, bei Pisum 19,4 % und Hordeum 5,3 %. Nach BERTRAND (**3**) erhält man in Feldkultur von Pisum, Hordeum, Raphanus 10—20 % Mehrertrag bei Darreichung von Mangan, während PFEIFFER und BLANCK (**4**) eine praktische Bedeutung von Mangandüngung in Abrede stellen. ACQUA (**5**) gibt an, daß spezifische Wirkungen des Mangans (wie bei Thorium und Uran) auf die Kernstoffe und Kernteilung anzunehmen seien. Daß auch kolloidale Manganmetallösung stimulierend wirkt, zeigte MICHEELS (**6**). Nach den Feststellungen von SALOMONE (**7**) steigerte sich die Wirkung auf Triticum und Phaseolus bei den drei Ionenarten, welche das Mn bildet: Mangano-Ion $Mn^{\cdot\cdot}$, Mangani-Ion $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ und Permanganat-Ion MnO_4', in der angegebenen Reihenfolge. Das Ion MnO_4' ist das wirksamste. Bei der Wirkung von $KMnO_4$ auf Typhusbacillen liegt nach GARNER und KING (**8**) die Grenze bei $^1/_{458}$ normal. $MnSO_4$ erzeugt nach hier gemachten Versuchen bei Verdünnungen von 1 Mol auf 3000—6000 l ausgeprägte Stimulation; die Grenzen dürften von jenen bei $ZnSO_4$ nicht merklich abweichen, doch äußert $Zn^{\cdot\cdot}$ bei zunehmender Konzentration früher Hemmungen. BERTRAND und JAVILLIER (**9**) berichten bezüglich Aspergillus über ähnliche Resultate; hier tritt Stimulation bei Anwendung von 1 mg bis 2 g $MnSO_4$ auf 100 ccm ein. JAVILLIER (**10**) illustriert die Wirkung des Mangans durch seinen „Nützlichkeitskoeffizienten" bei Aspergillus. Die Wirkung des Mangans ist 1000000, wenn die Wirkung von Zn 100000, von Mg 2700, von S 653, P 322, K 61 und N 22 ist. Schon 1 mg Mangansalz auf 10000 l zeigt stimulierende Wirkung (**11**). Die Hauptrolle scheint in der Begünstigung der Conidienbildung zu liegen. Zn und Mn, gleichzeitig dargereicht, sind kumulativ wirksam (**12**). Hefe wird nach BOKORNY durch 3 % $MnSO_4$ noch nicht getötet.

Für die Beurteilung der Manganwirkung wären genauere quantitative Vergleiche mit den Eisenwirkungen erwünscht, die heute noch fehlen. Nicht ohne Interesse ist die im hiesigen Institute von HEL. NOTHMANN gemachte Erfahrung, daß die $MnSO_4$-Wirkung bei höherer Temperatur (38°) offenbar nicht in demselben Verhältnis steigt wie die

---

1) O. LOEW, Flora, *91*, 264 (1902). LOEW u. SAWA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 161 (1902). ASO, Ebenda, p. 177. M. NAGAOKA, p. 467 u. *7*, 77 (1906). O. LOEW, Ebenda, *6*, 161 (1904). J. GÖSSL, Beihefte botan. Zentr., *18*, I, 119 (1904). G. MASONI, Staz. sper. agr. ital., *44*, 85 (1911). W. F. SUTHERST, Botan. Zentr., *111*, 320 (1909). — **2**) T. TAKEUCHI, Journ. Coll. Agric. Tokyo, *1*, 207 (1909). — **3**) G. BERTRAND, Orig. Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem. New York, *15*, 39 (1912). — **4**) TH. PFEIFFER u. BLANCK, Landw. Versuchsstat., *77*, 33 (1912). — **5**) C. ACQUA, Arch. Farm. sper., *14*, 81 (1912). — **6**) H. MICHEELS u. P. DE HEEN, Bull. Ac. Roy. Belg. (1906), p. 288. — **7**) G. SALOMONE, Staz. sper. agr. ital., *38*, 1015 (1906); *40*, 391 (1907). — **8**) J. B. GARNER u. W. E. KING, Amer. Chem. Journ., *35*, 144 (1906). — **9**) G. BERTRAND u. JAVILLIER, Compt. rend., *152*, 225, 900 (1911). Bull. Sci. Pharm., *18*, 65 (1911); vgl. auch Compt. rend., *141*, 1255 (1905). — **10**) JAVILLIER, Compt. rend., *155*, 190 (1912). — **11**) G. BERTRAND, Ebenda, *154*, 381, 616 (1912). — **12**) BERTRAND u. JAVILLIER, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 515 (1912).

Wirkung von Alkohol, weil die Entgiftung von verdünntem Alkohol durch gleichzeitig dargereichtes $MnSO_4$ bei höherer Temperatur bedeutend weniger markiert ist als bei Zimmertemperatur. Es wäre möglich, dies dahin zu deuten, daß das $Mn^{\cdot\cdot}$ die Wirkung von oxydierenden Fermenten unterstützt, welche bei der höheren Temperatur jedoch rasch zerfallen. Bereits LOEW (1) hat versucht, die Erfahrungen, welche hinsichtlich des Mangangehaltes von Oxydasen gemacht worden sind, allgemein zur Theorie der Manganwirkung heranzuziehen. Manchmal scheint das Mn eine Mehrproduktion von Chlorophyll hervorzurufen (2). Die wichtigen Reizwirkungen auf die Atmung berührt MONTEMARTINI (3). Adsorption von kolloidalen Mn-Verbindungen (MnO_2?) bei Darreichung von Mangansalzen in den Zellmembranen konnte MOLISCH (4) an der tiefen Bräunung der Membranen von Wasserpflanzen (Elodea) bei Belichtung der Kulturgläser konstatieren.

Die Verbindungen von Chrom bieten chemisch manche Analogien mit den Manganverbindungen und man kann physiologische Wirkungen von den Chromionen in ähnlicher Weise erwarten, wie sie beim Mangan sich ergeben. In der Tat sind nach P. KOENIG (5) die Ionen des Chroms in der Reihe $Cr^{\cdot\cdot} < Cr^{\cdot\cdot\cdot} < CrO_4''$ wirksam. Die Salze der Chromsäure wirken am stärksten. Besondere physiologische Erscheinungen waren bei der Chromatvergiftung nicht zu bemerken. Für Aspergillus hat HÉBERT (6) die Wirkungen von Chromverbindungen studiert, für Hefe BOKORNY (7).

So wie bei Mangan und Chrom die oxydierenden Wirkungen die Giftigkeit gegenüber dem Eisen erhöhen, so scheint bei Kobalt und Nickel die starke Neigung, komplexe Ionen zu bilden, die Wirksamkeit im Vergleich zum Eisen erheblich zu steigern. Die Wirkung von Nickelsalzen bei Wasserkulturen von Phanerogamen (HASELHOFF (8), sowie die Effekte auf Mikroben [MANOILOW (9)] sind entschieden stärker als die toxischen Effekte beim Eisen, jedoch wesentlich schwächer als die Wirkungen von Kupfer, welches gleichfalls sich durch starke Befähigung zur Bildung komplexer Ionen auszeichnet. Für Kobalt gelten analoge Erfahrungen (10). MORTENSEN (11) hat durch Kobaltversuche an Aspergillus bei Gegenwart von Adsorbentien deutlich den entgiftenden Einfluß der letzteren nachweisen können; 1 % $CoCl_2$ in 10 % Gelatine ist gleichwirkend mit 0,5 % $CoCl_2$ in wässeriger Lösung. Für die Wirkung von Kobalt und Nickel auf Hefe hat BOKORNY l. c. Angaben geliefert. Stimulierende Wirkungen auf das Wachstum von Phanerogamen treten weder bei Co- noch bei Ni-Salzen besonders hervor (12).

Die Metallionen der Kupfergruppe: Cu, Ag, Hg gehören zu den allergiftigsten Stoffen, die man kennt. Alle drei Metalle bilden, wie erwähnt, sehr leicht komplexe Ionen, wie von Zucker, Kohlenhydraten, Eiweiß, Aminosäuren aus der organischen Chemie, speziell vom Kupfer.

---

1) O. LOEW (s. Note 1, p. 183). — 2) W. VAN DAM, Chem. Weekbl., *4*, 391 (1907). — 3) L. MONTEMARTINI, Staz. sper. agr. ital., *44*, 564 (1911). — 4) H. MOLISCH, Wien. Ak., *118*, 1427 (1910). Krankheitserscheinungen auf Mn-reichem Boden: WILCOX u. KELLEY, Biochem. Zentr., *14*, 277 (1912). — 5) P. KOENIG, Diss. (Rostock 1910); Landw. Jahrb., *39*, 775 (1910); Chem.-Ztg. (1911), Nr. 23. — 6) A. HÉBERT, Compt. rend. (29. Juli 1907). Ferner H. COUPIN, Ebenda, *127*, 977 (1898). POZZI-ESCOT, Chem. Zentr. (1904), *II*, 350. — 7) TH. BOKORNY, Zentr. Bakt., *35*, 152 (1912). — 8) E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., *22*, 862 (1893). — 9) E. MANOILOW, Zentr. Bakt. II, *18*, 199 (1907). — 10) HASELHOFF, Landw. Jahrb., *24*, 959 (1895). — 11) M. L. MORTENSEN, Zentr. Bakt. II, *24*, 521 (1909). — 12) M. NAKAMURA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *6*, 147 (1904).

wohl bekannt ist. Fraglos werden hierdurch die schweren toxischen Wirkungen teilweise erklärt (**1**). Sodann fallen die ausgeprägt starken Adsorptionswirkungen in Betracht, welche es ermöglichen, daß die geringsten Spuren Cu oder Ag aus großen Flüssigkeitsmengen von lebenden Zellen im Laufe der Zeit gespeichert werden und Schädigungen erzeugen. Wie sehr Adsorptionswirkungen hier entscheiden, geht aus den Versuchen von Szücs hervor, dem es gelang, Cu durch genügende Mengen dreiwertiger Ionen (Al), die noch stärker adsorbiert werden, zu entgiften. Spirogyra wird noch durch $CuSO_4$ in Verdünnungen von 1 : 1000 Millionen geschädigt [Bokorny (**2**)], Weizenkeimlinge werden nach Skinner (**3**) bei 1 : 700 Millionen $CuSO_4$ gehemmt; bei 1 : 800000 ist das Wachstum völlig sistiert. Coupin (**4**) fand Tötung von Getreidepflänzchen in Wasserkultur, als er auf je 100 ccm Nährlösung hinzufügte: 0,004875 g $CuBr_2$, 0,00050 g $CuCl_2$, 0,005555 g $CuSO_4$, 0,005714 g Cu-Acetat oder 0,006102 g $Cu(NO_3)_2$. In Versuchen von Masayasu (**5**) war $CuSO_4$ in Verdünnungen von $249 \cdot 10^{-7}$ auf Pisumkeimlinge wirksam. Bei dem außerordentlich großen Einflusse von Adsorptionswirkungen hierbei ist es ohne weiteres verständlich, wenn die Giftwirkung bei Gegenwart adsorbierender Stoffe bedeutend herabgesetzt ist. So wirkt Kupfer im Boden viel schwächer. Nach Stutzer (**6**) muß man 10 g CuO auf 10 kg Erde zusetzen, um schädliche Wirkungen zu erzielen. Auch die verschiedene Resistenz von differenten Pflanzenarten gegen Kupfergehalt des Bodens (**7**) dürfte mit Adsorptionswirkungen im Zusammenhang stehen. Die Beobachtungen von Le Renard (**8**), daß Acetate und Succinate bei Penicillium die Kupferwirkung paralysieren, könnte (außer der bei mehrbasischen Oxysäuren zu erwartenden Komplexbildung) gleichfalls Adsorptionsgleichgewichten zur Last gelegt werden. Die bereits mehrfach erwähnten Angaben verschiedener Forscher (**9**) über die hochgradige Anpassungsfähigkeit von niederen Pilzen an Kupfersalzlösungen müssen gleichfalls noch hinsichtlich der Adsorptionsfrage eingehend geprüft werden, da das $CuSO_4$ ähnlich wie Al-Salze in den äußersten Plasmaschichten durch Adsorption am weiteren Vordringen gehindert werden könnte. Wenn man mit $CuSO_4$ gleichzeitig HCl darreicht, so summieren sich die Wirkungen (**10**). Bacterien werden durch Cu oft erst nach längerer Zeit bei Anwendung sehr großer Verdünnungen getötet (**11**). 10 g Hefe werden nach Bokorny durch 1—2,5 mg $CuSO_4$ abgetötet. Die stimulierende Wirkung kleiner Cu-Dosen auf Aspergillus hat le Renard (**12**) als „Chemauxesis" beschrieben. Nach Hattori (**13**) wirken auf das Wachstum von Aspergillus und Penicillium am meisten stimulierend Dosen von 0,004 resp. 0,008 % $CuSO_4$. Übrigens sind die

---

1) Da nach Slowtzoff, Hofmeisters Beitr., *2*, 307 (1912), die Cu-Speicherung in der Tierleber auf Bildung von Kupfer-Nucleinverbindungen beruht, so wäre nach ähnlichen Dingen bei Pflanzen noch zu suchen. — **2**) Th. Bokorny, Chem.-Ztg., *29*, 687 (1905); Ebenda, p. 1201. — **3**) W. Skinner, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 361 (1906). — **4**) Coupin, Compt. rend., *127*, 400 (1898). — **5**) K. Masayasu, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *19* (1904). — **6**) A. Stutzer, Landw. Versuchsstat., *65*, 285 (1906). — **7**) Vgl. J. Simon, Ebenda, *71*, 417 (1909). — **8**) Le Renard, Compt. rend., *143*, 607 (1906). — **9**) Pulst, Jahrb. wiss. Botan., *37*, 205 (1902). E. Rostrup, Botan. Zentr., *99*, 489 (1905), (Wachstum von Torula und Penicillium in 14 % $CuSO_4$). H. Colin, Rev. gén. Bot., *21*, 289 (1909). — **10**) W. Wächter, Zentr. Bakt. II, *19*, 176 (1907). — **11**) H. W. Clark u. S. D. Gage, Journ. Infect. Dis. (1906), Suppl. II. — **12**) Le Renard, Journ. de Botan., *16*, 97 (1902). F. Porchet, Botan. Zentr., *101*, 331 (1906). — **13**) H. Hattori, Journ. Coll. Sci. Imp. Un. Tokyo, *15*, 371 (1901).

Stimulationswirkungen beim Kupfer bei weitem weniger ausgeprägt als beim Mangan (**1**).

Praktisch haben die Kupferwirkungen eine besondere Bedeutung erlangt, seit MILLARDET (**2**) in dem Besprengen der Blätter mit einer Mischung von $CuSO_4$ und Ätzkalk [120 l Wasser, 8 kg $CuSO_4$, 15 kg $Ca(OH)_2$] ein Mittel zur erfolgreichen Bekämpfung zahlreicher gefährlicher parasitischer Pilze, in erster Reihe Peronosporaceen, aufgefunden hat. Gegenwärtig wird die „Bordeauxbrühe" meist viel verdünnter angewendet: 2000 g $CuSO_4$, 2000 g gebrannter Kalk auf 100 l Wasser. Auch das Dimethanal-Cu-disulfit ist als Peronosporamittel empfohlen (**3**). Schon MILLARDET hat in richtiger Erkenntnis der enormen Wirksamkeit des Kupfers die geringen Mengen $Cu(OH)_2$, welche in dem CO_2-hältigen Regen- und Tauwasser sich in längerer Zeit lösen, für hinreichend erklärt, um die fungicide Wirkung durch Aufnahme von Cu in die Sporen oder Conidien, besonders in die jungen Keimschläuche derselben, herbeizuführen (**4**). Auch ist die Aufnahme von Cu nach Besprengung mit Bordelaiser Brühe mehrerseits direkt nachgewiesen worden (**5**). Übereinstimmend wird von allen Beobachtern die auffallende Kräftigung der Entwicklung und der höhere Chlorophyllgehalt der besprengten Blätter hervorgehoben. BAYER (**6**) fand die Palissadenzellen gekupferter Blätter länger und schmäler, das Schwammparenchym mit kleinen Intercellularen versehen. Zweifellos handelt es sich um chemische Reizerfolge des Kupfers. Daß der geringe Eisengehalt der Handelschemikalien als Hauptursache in Betracht kommt (**7**), ist ebensowenig wahrscheinlich als RUMMs Hypothese „chemotaktischer Reizung ohne Cu-Aufnahme" (**8**), oder die Beschattungswirkungs-Hypothese von EWERT (**9**) oder andere aufgestellte Meinungen (**10**). LAURENT (**11**) hat nachgewiesen, daß keine Immunisierung gegen die Pilze bei gekupferten Blättern vorliegt, sondern nur eine direkte Abtötung der Parasiten durch Cu-Wirkung anzunehmen ist. Bekanntlich verwendet man auch zur Bekämpfung der Ustilagineen Einweichen der Getreidekörner in verdünnter Kupfervitriollösung, was die Keimung in keiner Weise schädigt (**12**).

Zu erwähnen bleibt, daß Fälle beschrieben wurden, in welchen kupferhältige Abwässer Kulturen und Wiesen Schaden zugefügt haben (**13**). Für Vitis sind besondere Versuche über die Aufnahme von Cu aus dem Boden angestellt und auch Wachstumshemmungen der Wurzeln bei Anwendung stärkerer Konzentrationen beobachtet worden (**14**).

---

1) W. E. BRENCHLEY, Ann. of Botan., *24*, 571 (1910). — **2**) MILLARDET u. GAYON, Just (1886), *I*, 81. R. ADERHOLD, Jahresber. Vereinig. angew. Botan., *1*, 12 (1903). S. U. PICKERING, Journ. Agr. Sci., *4*, 273 (1912). R. EWERT, Ztsch. Pflanz.krankh., *24*, 257 (1912). — **3**) PH. MALVEZIN, Bull. Soc. Chim. (1909), p. 1096. — **4**) Hierzu W. RUHLAND, Arbeit. biol. Abt. kais. Gesundh.amt, *4*, 157 (1904). Die Versuche von RUMM (Beitr. wiss. Botan., *1*, 81), ebenso jene von FRANK u. KRÜGER beweisen nicht das Gegenteil. — **5**) A. TSCHIRCH, Das Kupfer (1893). P. PICHI, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *23*, 361 (1891). E. POLLACCI, Just (1888), *I*, 14. SESTINI, Ebenda (1893), *I*, 296. — **6**) BAYER, Pflanzenphysiol. Bedeutung des Cu (Königsberg 1902). FRANK, Biedermanns Zentr., *23*, 759 (1894). — **7**) R. ADERHOLD, Zentr. Bakt. II, *5*, 257 (1899). — **8**) C. RUMM, Ber. Botan. Ges., *11*, 79, 445 (1893). — **9**) R. EWERT, Ber. Botan. Ges,, *23*, 480 (1905); *24*, 199 (1906). Landw. Jahrb. (1905), p. 233. R. ADERHOLD, Ber. Botan. Ges., *24*, 112 (1906). BONYGUES, Zentr. Bakt. II, *14*, 761 (1905). — **10**) Z. B. A. ZUCKER, Apothek.-Ztg., *42*, 378 (1897). R. SCHANDER, Landw. Jahrb., *33*, 517 (1904); Diss. (Jena 1904). — **11**) E. LAURENT, Compt. rend., *135*, 1040 (1902). — **12**) E. DEMOUSSY, Ann. agronom. (1901), p. 257. — **13**) E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., *21*, 263 (1892). K. B. LEHMANN, München. med. Woch.schr., *49*, 340 (1902). — **14**) VIALA, Rev. viticulture (1894), Nr. 3. BERLESE u. SOSTEGNI, Botan. Zentr., *63*, 270 (1895).

Die an manchen Blättern, wie Brassica, Acanthaceen, Conocephalus nach SCHRENCK (**1**) nach Besprengen mit Cu- (und Hg)-Präparaten auftretenden lokalen kleinen Wucherungen der Mesophyllzellen sind auch durch mechanische Verletzungen erzielbar und stehen in keinerlei direktem Zusammenhang mit der Wirkung von Cu und Hg (**2**).

Quecksilber steht nicht nur chemisch, sondern auch physiologisch dem Kupfer durchaus am nächsten. Wir mögen angesichts der relativ außerordentlich intensiven Reizwirkungen auch hier an die starke Neigung der Quecksilberionen zu Komplexbildungen denken, wodurch sie in die verschiedensten organischen Stoffe der lebenden Zelle eintreten. Quecksilberdampf wirkt bereits in großer Verdünnung toxisch (**3**), worauf man bei Anwendung von Quecksilber in abgeschlossenen Apparaträumen, welche lebende Pflanzenobjekte enthalten, Rücksicht zu nehmen hat (Absperren durch eine Schicht Glycerin). $HgCl_2$ hemmt nach STEVENS die Keimung von Pilzsporen schon bei 1 Mol: 25600 l, doch findet sich dieser Grenzwert nicht bei allen Pilzen. 10 g Hefe werden durch 5—10 mg $HgCl_2$ abgetötet (**4**). Auch bei Bacterien waren die Grenzwerte nicht immer dieselben. Milzbrandsporen hielten bei 13—14° 2,7 % $HgCl_2$ 9 Tage lang aus, Staphylocokken mindestens 3 Stunden, Choleravibrionen waren sehr wenig resistent (**5**). Wiederholt wurde gezeigt, daß Gewöhnung von Mikroben an verdünnte $HgCl_2$-Lösungen möglich ist, doch ist auch diese Eigenschaft spezifisch verschieden. Die Hg-Festigkeit erhält sich noch einige Zeit auf Hg freiem Substrat (**6**). Auch kolloide Lösungeu von Hg-Metall sind wirksam auf Mikroben (**7**). PAUL und KRÖNIG (**8**) haben gezeigt, wie die Hg-Salze nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades wirken und daß man durch Zusatz eines Neutralsalzes, welches dasselbe Anion wie das Hg-Salz enthält, sowohl die Dissoziation wie die Giftwirkung herabdrückt. Diese Regel soll allerdings nach CLARK (**9**) bei sehr geringem NaCl-Zusatz zu $HgCl_2$-Lösung nicht gelten, sondern es soll eine Steigerung der Giftwirkung stattfinden. Die Angabe von FERMI (**10**), daß Ag und Hg in ihren Eiweißverbindungen bei Eiweißgegenwart weniger in ihrer physiologischen Aktion geschwächt werden als in ihren eiweißfreien Verbindungen, läßt sich ohne weiteres durch die Beachtung der Adsorptionsgleichgewichte verstehen.

Auch das Silber verhält sich den vorgenannten Metallen physiologisch sehr analog. Da $AgNO_3$ durch oxydable Zellinhaltsstoffe leicht unter Abscheidung von schwarzen Silberniederschlägen reduziert wird, so läßt sich hier das Eindringen sehr leicht verfolgen (**11**), besonders bei gerbstoffreien Zellen. Fein verteiltes Silbermetall wirkt um so stärker, je größer der Dispersionsgrad (**12**). Nach JOUSSET (**13**) soll das Wachstum

---

1) H. v. SCHRENCK, Ann. Rep. Missouri Bot. Gard. (1905). — **2**) E. KÜSTER, Patholog. Pflanzenanatom., p. 84 (Jena 1903). LILLY MARX, Österr. Botan. Ztsch. (1911), Nr. 2/3. — **3**) F. DAFERT, Ztsch. landw. Vers.wes. Österr. (1901), p. 1. — **4**) TH. BOKORNY, Pharm. Zentr. Halle, *47*, 121 (1906); Zentr. Bakt., *35*, 152 (1912). — **5**) D. OTTOLENGHI, Chem. Zentr. (1909), *I*, 1597. HARRINGTON u. WALKER, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 1867. — **6**) P. W. BUTJAGIN, Zentr. Bakt. II, *27*, 217 (1910). — **7**) C. FOÀ u. A. AGGAZZOTTI, Biochem. Ztsch., *19*, 1 (1909). — **8**) B. KRÖNIG u. TH. PAUL, Ztsch. Hyg., *23*, 1 (1897). — **9**) J. F. CLARK, Journ. Physic. Chem., *5*, 289 (1901). — **10**) CL. FERMI, Chem. Zentr. (1909), *II*, 1268. — **11**) Vgl. TH. BOKORNY, Pharm. Zentr. Halle, *46*, 605 (1905). — **12**) Wirkung von Ag-Kolloid: C. R. MARSHALL u. NEAVE, Pharm. Journ. (4), *23*, 237 (1906). CHARRIN, CERNOVODEANU, HENRI, Soc. Biol., *26*, 120, 122 (1906). A. BIASIOTTI, Ann. d'Igien. sper., *19*, 543 (1910). — **13**) P. JOUSSET, Soc. Biol., *55*, 942 (1903).

von Aspergillus niger schon durch 1 g $AgNO_3$ auf 10 Milliarden Liter gehemmt werden. 10 g Hefe werden nach BOKORNY durch 10—20 mg $AgNO_3$ getötet. SCHROEDER (1) fand es vorteilhaft, 5% $AgNO_3$ zur Abtötung der an Samen haftenden Mikroben zu verwenden, da es möglich sein soll, durch 24stündiges Einlegen die Objekte ohne Keimkraftschädigung zu sterilisieren.

Auch das Thallium-Ion ist sehr giftig [KNOP (2)]. Das Blei, welches sich chemisch bereits weit von der Verwandtschaft des Cu entfernt, weicht auch in seinen Reizwirkungen stark ab, indem seine Giftigkeit viel geringer ist. BOKORNY fand Pb-Salze in Verdünnungen auf 100 000 Liter nur mehr wenig wirksam (3). 10 g Hefe werden durch 0,1 g Bleiacetat getötet.

Für die Wirkung von verschiedenen Wismutsalzen auf das Wachstum von Mikroben besitzen wir Daten von MAASSEN und PAWLOW (4). KOCH (5) fand die bactericide Wirkung des kolloidalen Wismutoxyds stärker als jene des basischen Wismutnitrates. Für das Antimon ließ sich nachweisen, daß die 3-wertigen $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen giftiger sind als das Sb-hältige komplexe Anion der Antimonylweinsäure (Brechweinstein).

Vanadium wurde schon von KNOP in seinen Verbindungen als toxisch erkannt. Stimulierende Reizerfolge auf das Wachstum konnten jedoch neuere Versuche von SUZUKI (6) für Vanadiumsulfat nicht feststellen. Auf Hefe wirkt 0,1 % Vanadinsäure nach BOKORNY nicht mehr giftig. Für Tuberkelbacillen und Pyocyaneus wurde durch Vanadatwirkung Stimulation des Wachstums erreicht (7). Über die Wirkungen von Niob, Tantal, Gallium Indium auf Pflanzenzellen scheinen genauere Untersuchungen überhaupt zu fehlen.

Auch die Kenntnisse von der Wirkung der Zinngruppe sind sehr dürftig. Hemmende Wirkung kolloidaler Zinnlösung auf Keimlingswachstum beschrieb MICHEELS (8). Nach BOKORNY wird das Wachstum von Hefe durch 0,1—0,2 % Zinnchlorür gehindert. Thorium- und Zirkoniumverbindungen sind relativ wenig giftig. BOKORNY fand Thorium für Hefe unwirksam. Bacterienwachstum wird durch Thoriumverbindungen nach FROUIN stimuliert. ACQUA berichtet über Zellenveränderungen nach Thoriumdarreichung. DROSSBACH (9) fand Hemmung von Mikrobenwachstum erst durch höhere Konzentrationen; für Algen sind Thoriumverbindungen praktisch ungiftig (10). Blütenpflanzen werden durch Thoriumnitrat nur wenig stimuliert (11). Für Aspergillus vgl. die Angaben von HÉBERT (12).

Daß Uranverbindungen giftig sind, hat O. LOEW (13) nachgewiesen; in sehr kleinen Konzentrationen stimuliert Uranylnitrat das Wachstum, in größeren hemmt es (14). Urannitrat ist für Hefe nach BOKORNY relativ unwirksam. Nach AGULHON (15) tritt bei Aspergillus, Hefe und Essigbacterien durch Uransalze in Verdünnungen von 1 : 50 000 Hemmung, bei 1 : 10 000

---

1) H. SCHROEDER, Zentr. Bakt. II, *28*, 492 (1910). — 2) KNOP (1885). Für Hefe: BOKORNY, l. c. (1912). — 3) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *29*, 1201 (1905). NOBBE, BÄSSLER u. WILL, Landw. Versuchsstat., *30*, 381 (1884). KNOP, l. c. — 4) W. MAASSEN u. PAWLOW, Just (1887), *I*, 116. Hefe: BOKORNY, l. c. (1912). — 5) E. KOCH, Zentr. Bakt. I, *35*, 640 (1904). — 6) S. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 513 (1903). Mikroben: BOKORNY, Chem.-Ztg., *28*, 596 (1904). — 7) A. FROUIN, Soc. Biol., *72*, 982 1034 (1912). — 8) H. MICHEELS u. P. DE HEEN, Bull. Roy. Ac. Belg. (1905), p. 310. — 9) G. P. DROSSBACH, Zentr. Bakt. I, *21*, 57 (1898). — 10) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *18*, 89 (1894). — 11) K. ASO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *6*, 143 (1904). — 12) A. HÉBERT, Compt. rend. (29. Juli 1907). — 13) O. LOEW, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 173 (1903). — 14) C. ACQUA, Ann. di Bot., *6*, 387 (1909). — 15) H. AGULHON u. SAZERAC, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 868 (1912).

völlige Sistierung des Wachstums ein. Uranylnitrat ist noch schädlicher. Bei Phanerogamen soll der Prozeß der Kernteilung durch Uranwirkung besonders gehemmt werden [Acqua (**1**)]. Molybdänsaure Salze und Phosphorwolframsäure dürften nach Knop (**2**) eher noch intensivere Wirkungen ausüben. Natriumwolframat war in Bokornys Versuchen an Algen aber auch relativ wenig aktiv. Dieser Autor fand die Vermehrungsfähigkeit von Hefezellen in 0,02 % Ammoniummolybdat fast aufgehoben, während Natriumwolframat praktisch unschädlich war.

Die toxischen Wirkungen einer Reihe von Edelmetallen hat Coupin (**3**) studiert (Au, Pt, Pd). Das kolloide Platinsol ist imstande hemmende Wirkungen auf das Wachstum höherer und niederer Pflanzen auszuüben (**4**). Goldchlorid wirkt nach Bokorny auf Hefe nicht so stark ein wie auf Infusorien. Osmiumtetroxyd ist ein bekannt heftiges Gift, und tötet Hefe schon in 0,001 %iger Konzentration.

Bezüglich der physiologischen Wirkung des Radiums soll hier von einer eingehenderen Darstellung abgesehen werden, da die Messung und Dosierung des wirksamen Agens sich bekanntlich nur auf physikalischem Wege vornehmen läßt und chemische Methoden nicht in Betracht kommen. Zahlreiche Arbeiten (**5**) haben bewiesen, daß Mikroben durch Radiumbestrahlung getötet, Farbstoffbildner, wie Prodigiosus, in der Pigmentbildung beeinflußt werden. Phanerogamenkeimlinge erleiden Wachstumshemmungen (**6**), die Kernteilungsvorgänge werden beeinflußt (**7**). Nach den Erfahrungen von Molisch (**8**) läßt sich die Ruheperiode von Holzpflanzen durch Radiumbestrahlung abkürzen, so daß auch stimulierende Wirkungen durch Radium zu erwarten sind.

Bisher berichten nur Falta und Schwarz (**9**) über Wachstumsförderung durch große Mengen Radiumemanation, während Congdon (**10**) die Samenkeimung durch β-Strahlen verzögert fand, und auch im übrigen Molisch und Fabre (**11**) eigentlich nur hemmende Effekte besprechen. Auf die sehr bemerkenswerten Versuche Hertwigs (**12**), welcher Veränderungen des Idioplasmas der Samenfäden und eigentümliche Modifikationen der Entwicklung von Eiern, die mit solchem Sperma befruchtet waren, beschreibt, kann hier nur kurz hingedeutet werden.

Bestrahlung mit Mesothorium wurde sowohl von Hertwig als von Bickel und King (**13**) verwendet.

Von Nichtmetallen reiht sich chemisch und physiologisch das Arsen in seinen Eigenschaften am nächsten an die metallischen Grund-

---

1) C. Acqua, Arch. Farm. Sper., *14*, 81 (1912). — **2**) Knop, l. c. — **3**) Coupin, Soc. Biol., *53*, 489, 509, 534, 541, 569 (1901). — **4**) H. Micheels u. P. de Heen, Bull. Ac. Roy. Belg. (1907), p. 1027. C. Foà u. A. Aggazzotti, Biochem. Ztsch., *19*, 1 (1909). — **5**) Ch. Bouchard u. Balthazard, Compt. rend., *142*, 819 (1906). H. Jansen, Chem. Zentr. (1910), *II*, 1076; Ztsch. Hyg., *67*, 135 (1910). E. Dorn, Baumann u. Valentiner, Ztsch. Hyg., *51*, 328 (1905); Physikal. Ztsch., *6*, 497 (1905). Chambers u. Russ, Proceed. Roy. Soc. Med., Pathol. Sect. (1912), p. 199. — **6**) C. Acqua, Ann. di Bot., *8*, 223 (1910). M. Koernicke, Ber. Botan. Ges., *23*, 324 (1905). G. Fabre, Soc. Biol., *70*, 187 (1911). — **7**) H. Guilleminot, Compt. rend. (11. Nov. 1907). O. Hertwig, Berlin. Ak. (1910), p. 221, 751. M. Koernicke, Ber. Botan. Ges., *23*, 404 (1905). — **8**) H. Molisch, Sitz.ber. Wien. Ak., *121*, I. 121 (1912). — **9**) W. Falta u. G. Schwarz, Berlin. klin. Woch.schr. (1911), Nr. 14. — **10**) E. D. Congdon, Arch. Entwickl.mechan., *34*, 267 (1912). — **11**) G. Fabre, Soc. Biol., *69*, 523 (1910). — **12**) O. Hertwig, Berlin. Ak. (1911), p. 844; (1912), p. 554. G. Hertwig, Arch. mikrosk. Anat., *77*, 97, 165, 301; *79*, 201 (1912). — **13**) A. Bickel u. J. King, Berlin. klin. Woch.schr., *49*, 1665 (1912). Lipoidlöslichkeit von Radiumemanation: E. v. Knaffl-Lenz, Ztsch. Balneol., *5*, Nr. 14 (1912).

stoffe an. So lange man auch Arsenverbindungen als starke Reizstoffe auf pflanzliches Plasma kennt, so ist doch über die zugrundeliegenden chemischen Phänomene nichts bestimmtes bekannt. Immerhin darf man annehmen, daß die Arsenwirkungen mit sonstigen Metallwirkungen parallel gehen. Denaturierung von Proteinen, vielleicht auch von Enzymen, Bildung komplexer As-Verbindungen mögen in Betracht kommen. Die stärksten Wirkungen übt der Arsenwasserstoff aus; die vom Arsentrioxyd abzuleitende arsenige Säure ist ihrerseits der Orthoarsensäure bedeutend überlegen. Akkommodation an langsam steigende Arsendarreichung ist auch bei Gewächsen nichts seltenes und mag am Zustandekommen der Meinung beteiligt gewesen sein, daß Phosphorsäure durch H_3AsO_4 vertreten werden kann (**1**). Auch Arsensulfid wurde wirksam befunden (**2**). Stimulation durch Arsenit ist für Aspergillus bekannt (**3**). Die wirksamen Grenzwerte können sehr klein sein. NOBBE (**4**) sah schwere Wachstumshemmungen bei vielen Versuchspflanzen, welche 1 Teil Arsenit auf 1 Million Liter nur 10 Minuten dargereicht erhielten. Kaliumarsenat wirkt nach KNOP (**5**) bei Mais-Wasserkulturen noch zu 50 mg pro Liter nicht schädlich. STOKLASA (**6**) gibt für As_2O_3 1 Mol : 100 000 l, für As_2O_5 die 100 fache Konzentration dieses Wertes als Schwelle der Wirkung an. Die ersten Effekte sind lokal an den Wurzeln; doch leiden chlorophyllhältige Zellen besonders leicht. Nach AMPOLA und TOMMASI (**7**) werden Phanerogamen in Wasserkultur durch 1 mg As_2O_3 im Liter gefördert und durch 20 mg pro Liter in ihrem Wachstum völlig unterdrückt. Algen vertrugen bis 0,1 % Kaliumarsenat in Versuchen von LOEW (**8**). Hefe zeigt Wachstumshemmung bei 1 % Arsenit; die Gärtätigkeit ist noch bei der 10 fachen Konzentration nicht erloschen. 1—2 % Na_3AsO_4 hemmt Bacterienwachstum, tötet aber noch nicht (**9**).

Beim Phosphor sind bereits alle sauren Oxyde keine Reizstoffe. Nur der elementare Phosphor selbst, Phosphorwasserstoff und nach KNOP (**10**) auch die unterphosphorigsauren Salze $M^{\cdot}H_2PO_2$ wirken giftig. LOEW (**11**) hält die unterphosphorige, die phosphorige Säure, die Metaphosphorsäure jedoch für ebenso ungiftig wie die Phosphorsäure. Der reine Phosphor selbst tötet nach BOKORNY (**12**) in wässeriger Lösung Algen und niedere Tiere in Konzentration von 1 : 5000 und hemmt noch in viermal stärkerer Verdünnung. Der Mechanismus der Phosphorwirkung ist noch ungeklärt. Angesichts der starken ionisierenden Wirkung auf den Luftsauerstoff (**13**) wird man an Eingriffe in die Oxydationsmechanismen denken müssen.

Der Stickstoff und seine Verbindungen betrifft eine Reihe von Stoffen von sehr verschiedenem physiologischen Charakter. Während das Stickstoffgas, die Salze des Ammoniums und der Salpetersäure keinerlei

---

1) R. BOUILHAC, Compt. rend., *119*, 929 (1894). G. COMÈRE, Bull. Soc. Bot. Fr., *56*, 147 (1909). — **2**) C. FOÀ u. A. AGGAZZOTTI, Biochem. Ztsch., *19*, 1 (1909). — **3**) S. F. ORLOWSKI, Zentr. Bakt. II, *12*, 136 (1904). — **4**) NOBBE, BÄSSLER u. WILL, Landw. Versuchsstat., *30*, 381 (1884). — **5**) KNOP, l. c. (1885). — **6**) STOKLASA, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *1*, 155 (1898). — **7**) G. AMPOLA u. G. TOMMASI, Ann. Staz. Chim. Agr. Sper. Roma (2), *5*, 247 (1912). Arsenwirkung auf Obstbäume: SWINGLE u. MORRIS, Phytopathology, *1*, 79 (1911). Zur Toxikologie inorganischer Stoffe bei Tieren im allgemeinen: J. BIBERFELD, Ergebn. d. Physiol., *12*, 1 (1912). — **8**) O. LOEW, Pflüg. Arch., *32*, 111 (1883). — **9**) C. WEHMER, Chem.-Ztg. (1899), Nr. 16; Ztsch. Spiritusindustr. (1901), Nr. 14. — **10**) W. KNOP, Ber. Landw. Inst. Leipzig (1881). — **11**) O. LOEW, System d. Giftwirkungen, p. 125. — **12**) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg. (1896), Nr. 103. — **13**) Vgl. H. SCHMIDT, Biochem. Ztsch., *34*, 280 (1911).

Reizwirkungen ausüben, finden sich unter den übrigen zahlreiche Fälle von ausgeprägten chemischen Reizstoffen. Das Stickoxyd, ein bekanntes starkes Oxydans, ist auch sehr stark toxisch. Die salpetrige Säure ist gleichfalls stark giftig (**1**), doch dürfte die Empfindlichkeit der verschiedenen Pflanzenformen gegen Nitrite nicht gleich sein. LOEW (**2**) fand 0,1 % $NaNO_2$ für Spirogyra gar nicht, für Diatomeen erst nach einigen Tagen schädlich; 1,0 % tötete Diatomeen und Protozoen sehr schnell, während Spirogyren nach 3—4 Tagen in den Zellen Granulationserscheinungen zeigten. Wir wissen ferner, daß für Nitrobacter Nitrite als wichtigstes Mittel zur Beschaffung von Betriebsenergie dienen, indem er dieselben zu Salpetersäure oxydiert. Übrigens dürften Spuren von Nitriten auch durch Reduktionsvorgänge im Stoffwechsel höherer Pflanzen gebildet worden und innerhalb gewisser Grenzen unschädlich sein. Stickstoffoxydul, das Anhydrid der untersalpetrigen Säure $H_2N_2O_2$ hemmt das Wachstum höherer Pflanzen nach DETMER (**3**) nicht stark; das Wachstum von Bacterien wird gleichfalls gehemmt, ohne daß tödliche Wirkungen in kürzerer Zeit hervortreten (**4**). Intensiv giftig sind die Salze des Hydroxylamins NH_2OH (**5**), LOEW erklärt dies durch Wirkungen auf Aldehyde im Stoffwechsel. Auch das Diamid $NH_2—NH_2$ oder Hydrazin äußert in seinen Salzen nach LOEWS Feststellungen toxische Wirkungen (**6**), die gleichfalls durch die Reaktion mit Aldehyden zu erklären seien. Doch ist Methylhydrazin unter gewissen Kulturbedingungen für Aspergillus ausnützbar (**7**), wobei es kaum ins Gewicht fällt, ob der Zuckerzusatz des Nährsubstrates Hydrazonbildung verursacht oder nicht. Azoimid oder Stickstoffwassersäure, N_3H ist nach LOEW (**8**) stark toxisch; 0,1 %ige Lösung tötet Diatomeen und Fadenalgen langsam ab, die halbe Konzentration hemmt das Wachstum von Hefe, Schimmelpilzen und Fäulnisbacterien; Phanerogamen sind noch empfindlicher gegen N_3H als Algen. Angaben liegen endlich vor bezüglich Amidosulfonsäure (Sulfaminsäure) $NH_2 \cdot SO_3H$ und Amido-Tetrazotsäure $NH_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup N — N \\ \\ \diagdown NH — N \end{matrix}\|$, welche beide mäßig stark giftig wirken (**9**).

Von den durch Schwefel erzeugten Giftwirkungen ist der fungicide Effekt des Aufstreuens von Schwefelblumen auf Blätter, wie es mit Erfolg zur Bekämpfung des Oidium Tuckeri des Weinstockes vorgenommen wird, von praktischer Bedeutung. Die meist vertretene Annahme (**10**), daß hierbei die geringe, durch langsame Oxydation des Schwefels entstehende Menge von SO_2 beteiligt ist, hat manches für sich. Es kann aber auch nicht in Abrede gestellt werden, daß an dieser Wirkung kleine Mengen Schwefelwasserstoff einen Anteil haben; denn wenn man Schwefelpulver mit Wasser kocht, so geht etwas S in SH_2

---

1) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *95*, (I), 221 (1887). Für Hefe: E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, *4*, Nr. 11 (1890). Reduct. des Nitrates (Bruxelles 1891). — **2**) O. LOEW, Giftwirkungen, p. 109. — **3**) W. DETMER, Sitz.ber. Jenaisch. Ges. (1. Juli 1881). W. SIGMUND, Jahresber. Realschule Prag-Kleinseite (1896), p. 11. — **4**) P. FRANKLAND, Proceed. Roy. Soc. Lond., *45*, 292 (1889). — **5**) V. MEYER u. E. SCHULZE, Ber. Chem. Ges., *17*, Nr. 11 (1884). O. LOEW, Pflüg. Arch., *35*, 509 (1884). LUTZ, Botan. Zentr., *88*, 166 (1901). — **6**) O. LOEW, Ber. Chem. Ges., *23*, 3203 (1890); Chem.-Ztg., *31*, 912 (1907). — **7**) F. CZAPEK, Hofmeisters Beitr., *3*, 48 (1903). LOEW, Ebenda, *4*, 247 (1904). M. RACIBORSKI, Anzeig. Ak. Krakau (1906), p. 750. — **8**) LOEW, Giftwirkungen, p. 112. — **9**) LOEW, Journ. Coll. Sci. Tokyo (1896), p. 273. BOKORNY, Zentr. Bakt. II, *9*, 932 (1902). — **10**) Z. B. FRANK, Pflanzenkrankheiten, *II*, 257 (1896).

über. Auch haben HEFFTER und HAUSMANN (1) gezeigt, daß Eiweißstoffe Schwefel zu H_2S reduzieren, ohne daß hierbei an Reduktasenwirkung zu denken wäre. Nach DEMOLON (2) hat bei Bodendüngung die Darreichung von Schwefel die Wirkung eines Stimulans, und erzeugt chlorophyllreichere Belaubung. BOULLANGER (3) will diese Wirkung indirekt als einen Effekt der durch die Beimischung von Schwefel zum Boden begünstigten mikrobischen Nitrifikation und Ammonisation ansehen. Gegen Schwefelwasserstoff sind Pflanzen sehr verschieden empfindlich. Während die Beggiatoen und andere Bacterien relativ viel H_2S ertragen, ja die Beggiatoen sogar den H_2S als Oxydationsmaterial benützen und zu SO_3 verbrennen, gibt es schon unter den Bacterien selbst Formen, die leicht durch H_2S geschädigt werden. Für höhere Pflanzen ist H_2S sehr giftig. Schwefeldioxyd schädigt allgemein schon in hohen Verdünnungen. Dies gilt auch für alle niederen Organismen, Hefen, Schimmelpilze (4), unter denen der Soorpilz am meisten resistent scheint. Brauereihefen werden durch 8 mg SO_2 pro 100 ccm meist getötet (5); doch kann man durch langsames Steigern der Dosis Bierhefe an schweflige Säure akklimatisieren. Weinhefe soll jedoch nicht an höhere SO_2-Gaben gewöhnt werden können (6). Ob das SO_2 von der Hefe durch Oxydation oder Reduktion unschädlich gemacht wird, ist noch nicht entschieden (7). Bei der Beurteilung der Giftwirkung der Lösung ist wohl deren Gehalt an $H_2SO_3 + SO_2$ entscheidend (8). Bei Sulfiten und Thiosulfaten fand LOEW für Wasserbacterien und Flagellaten erst Konzentrationen von 1 % an schädlich. Für Mucor wurde von KÜHL (9) gefunden, daß 0,2 % Na_2SO_3 stimuliert und 0,88 % noch nicht hemmt. Die freie schweflige Säure wirkt also intensiver. Bei höheren Pflanzen sind SO_2-Schädigungen von großer praktischer Bedeutung, da die Beschädigungen von Waldbeständen und Kulturen durch Hüttenrauch zum großen Teil durch SO_2 bedingt sind. WIELER (10) studierte diese Angelegenheit sehr eingehend. Die jungen Blätter der Bäume leiden bedeutend früher als das alte Laub durch Rauchgase (11). Na_2SO_3 wirkt bei Wasserkulturen nach NEGAMI (12) noch in 1 % Zusatz nicht schädlich, offenbar, weil es leicht oxydiert wird; 2 % hemmt bereits. Kaliumpersulfat wurde von SAWA (13) bei Cucurbita in Wasserkulturen noch zu 0,01 % $K_2S_2O_8$ deutlich hemmend gefunden. Auch die Unterschwefelsäure $H_2S_2O_6$, Dithionsäure kann von Pflanzen nicht wie H_2SO_4 ausgenützt werden und erzeugt Wachstumsstörungen (14).

Selenige Säure und Selensäure entfalten auf Bacterien Pilze und Algen, sowie auf höhere Pflanzen starke Giftwirkungen (15). Die analogen

---

1) HEFFTER u. HAUSMANN, Hofmeisters Beitr., *5*, 213 (1904). — 2) A. DEMOLON, Compt. rend., *154*, 524 (1912). — 3) E. BOULLANGER, Ebenda, p. 369; *155*, 327 (1912). — 4) G. LINOSSIER, Ann. Inst. Pasteur, *5*, 370 (1891). — 5) J. FERNBACHER, Chem. Zentr. (1902), *I*, 488. MÜLLER-THURGAU, Zentr. Bakt. II, *5*, 788 (1899). — 6) W. V. CRUESS, Journ. of Ind. and Eng. Chem., *4*, 581 (1912). — 7) G. GIMEL, Chem. Zentr. (1906), *I*, 864. E. POZZI-ESCOT, Ebenda, p. 1896. — 8) L. GRÜNHUT, Biochem. Ztsch., *11*, 89 (1908). — 9) H. KÜHL, Pharm.-Ztg., *56*, 616 (1911). — 10) A. WIELER, Ber. Botan. Ges., *20*, 556 (1902). Jahresber. angew. Bot., *3*, 166 (1904). Untersuch. üb. d. Einwirk. schweflig. Säure (Berlin 1905). H. M. QUANJER u. VÜRTHEIM, Pharm. Weekbl., *43*, 181 (1906). HASELHOFF u. LINDAU, Beschäd. der Veget. durch Rauch (Berlin 1903). — 11) W. J. V. OSTERHOUT, Univ. Californ. Publ. Bot., *3*, 339 (1908). — 12) K. NEGAMI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *3*, 259 (1897). — 13) S. SAWA, Ebenda, *4*, 415 (1902). — 14) W. KNOP, Ber. landw. Inst. Leipzig (1881). — 15) KNOP (1885). CZAPEK u. WEIL, Arch. exp. Path., *32*, 438 (1893). TH. BOKORNY, Chem.-Ztg. (1893), p. 1598; (1894), p. 89. SCHEURLEN, Ztsch. Hyg., *33*, 135 (1900). GOSIO, Acc. Lincei Roma (5), *13*, I, 422 u. 642 (1904).

Tellurverbindungen sind viel weniger toxisch; BOKORNY erklärt Tellursäure als praktisch ungiftig für Algen. Beim Tellur verrät die Dunkelfärbung der Gewebe deutlich die Reduktion der tellurigen Säure zu Tellur; bei dem rotgefärbten kolloiden Selen tritt diese Färbung nur wenig hervor.

Ozon übt als kräftiges Oxydans starke Reizwirkungen aus, wie für die Hemmung des Wachstums von Mikroben (1) und bei Phanerogamenkeimlingen (2) mehrfach festgestellt wurde. Stimulationen sind bisher noch nicht angegeben worden. Auch Wasserstoffperoxyd muß als kräftig Wachstum hemmendes Agens hier angeführt werden.

Alle freien Halogene: Chlor, Jod, Brom, Fluor sind noch in außerordentlich starken Verdünnungen heftige Gifte. Die Einwirkung von Chlorwasser auf keimende Samen studierte schon A. v. HUMBOLDT (3), welcher auch eine Stimulationswirkung beobachtete, jedoch wurde die stimulierende Wirkung später bestritten und gezeigt, daß schon verdünntes Chlorwasser die Keimung gänzlich verhindern kann (4). Auch in der Luft wirken Beimengungen von Chlorgas sehr nachteilig, und ebenso leicht töten Dämpfe von Jod und Brom; das nicht näher geprüfte Fluorgas wirkt zweifellos ebenso äußerst intensiv. Stimulation der Samenkeimung durch Spuren von Jod oder Brom ist gleichfalls angegeben (5). Bacterien sahen FISCHER und PROSKAUER in 2 Stunden durch 0,3 % Cl absterben, in 24 Stunden durch 0,04 % Cl; ferner durch 0,03 % Br in 2 Stunden, durch 0,002 % Br in 24 Stunden. Stoffe wie die Anionen der unterchlorigen Säure ClO' und der unterbromigen Säure BrO', welche leicht das freie Halogenelement abspalten, sind natürlich fast ebenso giftig. Hingegen ist das Anion ClO_3' der Chlorsäure ungiftig und die Anwendung von Kaliumchlorat als Antisepticum entbehrt jeder wissenschaftlichen Basis; ähnliches gilt vielleicht von Bromsäure. Jodtrichlorid (0,1 %) ist kräftig antiseptisch (6). Auch die Perchlorate (Anion ClO_4') und die Perjodate wirken giftig, was praktisch wichtig ist, da der Perchloratgehalt des Chilisalpeters bisweilen schädliche Wirkungen verursacht hat; 1 % $NaClO_4$ soll jedoch noch unschädlich sein (7). Getreidepflanzen zeigen nach KRÜGER charakteristische Zeichen bei Perchloratvergiftung.

Eine genauere Analyse der Halogenwirkungen läßt sich derzeit noch nicht geben. Da aber Cl, J, Br äußerst reaktionsfähige Stoffe sind, welche an die verschiedensten Zellbestandteile (Eiweiß, Fettsäuren) leicht gebunden werden, und auch stark adsorptionsfähig sind, so wird man ihre intensive Wirkung verständlich finden. Jod dringt, weil stark adsorbiert, auch sehr rasch, ohne capillaraktiv zu sein, in die Zelle ein, wobei allerdings die Lipoidlöslichkeit noch mitspielen mag (8). Gegen-

---

1) J. SZPILMAN, Ztsch. physiol. Chem., *4*, 350 (1880). WYSSOKOWITSCH, Kochs Jahresber. Gärungsorg. (1890), p. 45; Chem. Zentr. (1891), *I*, 37. A. RANSOME u. FOULERTON, Zentr. Bakt. I, *29*, 900 (1901). THORNTON, Proceed. Roy. Soc. *84*, B., 280 (1911). H. WILL u. BEYERSDORFER, Ztsch. gesamt. Brauwesen, *35*, 73 (1912). — 2) W. SIGMUND, Programm Staatsrealschule Prag-Kleinseite (1896); Zentr. Bakt. II, *14*, 400 (1905). H. MICHEELS u. P. DE HEEN, Bull. Ac. Roy. Belg. (1906), p. 364. — 3) A. v. HUMBOLDT, Aphorism. a. d. chem. Physiologie, p. 65 (1794). — 4) BLENGINI, Journ. Pharm. Chim., *25*, 28 (1839). — 5) NOBBE, Samenkunde, p. 256 (1876). R. SPATSCHIL, Österr. Botan. Ztsch. (1904), Nr. 9. — 6) O. RIEDEL, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *2*, 466 (1887). — 7) SJOLLEMA, Chem.-Ztg. (1896), Nr. 101. MAERCKER, Illustr. Landw. Ztg. (1897), Nr. 46. J. KRÜGER u. BERJU, Zentr. Bakt. II, *4*, 675 (1898). — 8) Vgl. RACIBORSKI, Bull. Ac. Sci. Cracovie (Déc. 1905).

wart von anderen Adsorbentien (Eiweiß) vermag die Jodwirkung herabzudrücken (1).

Halogen-Ionen als Anionen der Halogenwasserstoffsäuren kennt man als kräftige Stimulantien in geringen Konzentrationen (2). Gequollene Samen 10 Minuten in 1 % NaJ oder NaBr gelegt, zeigen schon Keimungsbeschleunigung. Bei Topfkulturen erzeugte JK ¼ des Ertrages als Plus. Phanerogamen werden nicht so leicht gehemmt wie Algen und Infusorien, die nach LOEW aber immerhin noch 0,5 % KJ schadlos aushalten, und wie Sproß- und Schimmelpilze, wo noch bei 1 % KJ keine hemmende Wirkung gesehen wurde. Ob marine Gewächse gegen Jodide und Bromide resistenter sind, wäre noch zu untersuchen. Das Chlorion ist bekanntlich kaum als chemischer Reizstoff anzusehen. Am wirksamsten ist das Ion $Fl^{\cdot}$; Jodion ist schädlicher als Bromion.

Nach LOEB (3) läßt sich durch eine Mischung der Chloride von Na, K und Ca am besten in $^{m}/_{8}$ Konzentration sowohl Natriumbromid als Natriumjodid entgiften, wahrscheinlich, indem der Eintritt der $J^{\cdot}$- und $Br^{\cdot}$-Ionen in die Zellen durch Adsorptionsverdrängung verhindert wird.

Natriumfluorid hemmt Milchsäurebacterien noch in hunderttausendfacher Verdünnung, und 0,1 % NaFl tötet wohl die meisten Bacterien (4). Die Alkalifluoride werden nach BOKORNY von Magnesium- und von Eisenfluorid noch übertroffen. Auch die freie Fluorwasserstoffsäure muß die spezifische Fluorionenwirkung besitzen, da sie 10—20 mal stärker wirkt als Salzsäure. EFFRONT (5) hat für Hefen, Milchsäuregärungs- und Buttersäuregärungsbacterien die Erscheinungen der Adaptation an Fluoride durch langsames Steigern der Konzentration zuerst studiert. Hefe verträgt schließlich 1 g NaFl pro Liter, etwa 6 mal so viel als die sonst wachstumshemmende Dosis. Algen werden durch $^{3}/_{100000}$ % NaFl stimuliert (6). ASO (7) fand, daß bei Phanerogamen gleichfalls Stimulationen durch NaFl erreichbar sind; 0,02 % NaFl wirkt deutlich; auch das schwerlösliche Fluorcalcium erwies sich als wirksam. Daß das komplexe Anion der Kieselfluorwasserstoffsäure chemische Reizwirkungen entfaltet, ist gleichfalls festgestellt (8). Worin die eigentümliche Wirkung des $Fl^{\cdot}$-Ions beruht, ist noch nicht sicher. LOEW sah bei Spirogyra in 0,5 % NaFl am Zellkern schon nach einer Stunde deutliche Veränderungen. Bei Aspergillus unterdrückt nach WÄCHTER (9) NaFl die Conidienbildung.

Von den Verbindungen des Bors sind nur die Tetraborate mit dem Anion B_4O_7'' physiologisch näher studiert. Für die Borsäure steht fest, daß sie in sehr geringen Konzentrationen das Wachstum höherer Pflanzen stimuliert (10); bei Hefe und Aspergillus konnte das gleiche nicht konstatiert werden.

---

1) CL. FERMI, Chem. Zentr. (1909), *II*, 1268. — 2) P. MAZÉ, Chem. Zentr. (1902), *II*, 1147. S. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 199, 473 (1903). ASO, Ebenda, *6*, 139, 160 (1904). S. UCHIYAMA, Bull. Imp. Agr. Exp. Stat. Japan, *1*, 35 (1906). — 3) J. LOEB u. WASTENEYS, Biochem. Ztsch., *39*, 185; *43*, 181 (1912). — 4) J. EFFRONT, Bull. Soc. Chim. (3), *4*, 337. O. HEWELKE, Deutsch. med. Woch.schr. (1890), p. 477. H. TAPPEINER, Arch. exp. Path., *27*, 108 (1890). BOKORNY, Chem. Zentr. (1903), *I*, 656; Ztsch. Spiritusindustr. (1. April 1897). — 5) EFFRONT, Compt. rend., *118*, 1420 (1894). E. SOREL, Ebenda, p. 253. EFFRONT, Ebenda, *119*, 169 (1894). — 6) ONO, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *13* (1900). — 7) K. ASO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 187 (1902); *7*, 83, 85 (1906). O. LOEW, Flora (1895), p. 330. — 8) FAKTOR, Chem. Zentr. (1889), *I*. VIGUERAT, Zentr. Bakt., *5*, 584. W. THOMPSON, Chem. News, *56*, 132 (1887). BEHRENS, Chem. Zentr. (1889), *I*, 226. ASO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 197 (1902). — 9) W. WÄCHTER, Zentr. Bakt. II, *19*, 176 (1907). — 10) M. NAKAMURA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 509 (1903). H. AGULHON, Compt. rend., *150*, 288 (1910); Chem. Abstract. Am. Chem. S. (1912), p. 3150.

Höhere Konzentrationen hemmen (1) (1% Borsäure bei Aspergillus, 0,06% bei Penicillium), doch kann man auch hier durch langsame Steigerung der Borsäuredarreichung (bei Mais) Adaptation an Borsäure erreichen (2). Boromannitsäure ist, wie KAHLENBERG und TRUE zeigten, erheblich weniger giftig als Borsäure, und man kann daher durch Zufügen von Mannit Borsäurelösungen entgiften.

Auch Kieselsäure in ihren Salzen hat, wie RAULIN und spätere Forscher fanden, die Eigenschaften eines stimulierenden Reizmittels. Hemmungen durch Si-Verbindungen kennt man jedoch bisher noch nicht.

§ 8.

Fortsetzung: Wachstumsreize durch Kohlenstoffverbindungen.

Um mit der Grenze zwischen inorganischen und organischen Stoffen zu beginnen, ist hinsichtlich der Wirkungen der Kohlensäure auf das Wachstum niederer und höherer Pflanzen (3) zu berichten, daß CO_2 kein indifferentes Gas ist. Obwohl es Bacterienformen gibt, welche in reiner CO_2 ebenso gut wie in Luft wachsen (4), so werden doch manche Mikroben durch größere CO_2-Quanten stark im Wachstum gehemmt, darunter selbst obligate Anaerobionten. Andere Bacterien entwickeln sich nur bei höherer Temperatur in CO_2-Atmosphäre, noch andere, wie viele pathogene Arten werden durch CO_2 abgetötet. Schimmelpilzsporen keimen nach CHAPIN und früheren Autoren in CO_2 60—90% wohl aus, werden aber dann getötet. Mucor erleidet Wachstumshemmung bei 33%, Penicillium erst bei 80% CO_2 im umgebenden Luftraum. Die Sporenproduktion hört in CO_2 reicher Luft früher auf als das Hyphenwachstum. Wurzeln von Phanerogamenkeimlingen werden durch 5% CO_2 gehemmt und durch 25—30% im Wachstum sistiert; Hypocotyle von Sinapis und Trifolium sistierten schon bei 15% CO_2 ihr Wachstum. Nach CHAPIN könnten kleine CO_2-Mengen als Stimulans wirken, indem der maximale Zuwachs für höhere Pflanzen bei 1—2% CO_2 gefunden wird. Daß die Schlafstellung vieler Blätter durch eine „Autonarkose mit CO_2" bedingt ist (5), ist eine unbegründete Hypothese.

Für das Kohlenoxyd ist schon lange bekannt, daß es stärkere hemmende Wirkungen auf das Wachstum ausübt, als CO_2 (6). Nach SEELÄNDER gehen nachweisbare Hemmungen bis zu 0,5% herab; gänzlich sistiert wird das Wachstum, wie LINOSSIER fand, auch durch 80% CO noch nicht. FRANKLAND (7) stellte hemmende CO-Wirkungen für das Wachstum von Bacterien (Pyocyaneus, Cholerae) fest.

Die gesättigten Grenzkohlenwasserstoffe scheinen nach der Erfahrung von DUGGAR (8), daß die Sporenkeimung von Aspergillus flavus durch Wasser, welches in Berührung mit Paraffin gestanden war, beschleunigt wird, nicht ohne chemische Reizwirkungen zu sein. Nach anderen Fällen wäre zu suchen. Phycomyces und Penicillium zeigten den gleichen Effekt nicht. Die un-

---

1) E. PELIGOT, Compt. rend., *133*, 686 (1876) KNOP, l. c. (1885). MOREL, Compt. rend., *114*, 131 (1892). J. BÖESEKEN u. WATERMAN, Fol. microbiol., *1*, III (1912). — 2) AGULHON, Compt. rend., *151*, 1382 (1910). — 3) Zusammenfassung: CHAPIN, Flora (1902), Erg.-Bd., p. 348. — 4) C. FRAENKEL, Ztsch. Hyg., *5*, 332 (1888). — 5) R. DUBOIS, Soc. Biol., *53*, 956 (1901). — 6) CLAUDE BERNARD; LINOSSIER, Compt. rend., *108*, 820 (1889). K. SEELÄNDER, Beihefte botan. Zentr., *24*, I, 357 (1909). — 7) P. FRANKLAND, Ztsch. Hyg., *6*, 13 (1889). — 8) B. M. DUGGAR, Botan. Gaz., *31*, 38 (1901).

gesättigten Kohlenwasserstoffe sind wohl giftiger. Der oftmals studierte Effekt des Leuchtgases auf Pflanzen (1) ist wohl nicht so sehr auf das CO als auf die Kohlenwasserstoffe Aethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2 im Leuchtgase, sowie deren Homologen zurückzuführen. Die Vergiftungserscheinungen werden schon durch die Leuchtgasspuren in der Luft der Laboratoriumsräume erzeugt (RICHTER), was bei exakten pflanzenphysiologischen Arbeiten wohl zu beachten ist. Bei Gegenwart von etwas mehr Leuchtgas tritt völlige Hemmung des Längenwachstums mit Verdickungen der Sprosse, sowie Turgorsteigerung ein; Algen zeigen Neigung zur Bildung rhizoidenartiger Auswüchse und zum Zerfall der Fäden in einzelne Zellen.

Über die Wirkungen des Schwefelkohlenstoffes, der praktisch zur Bekämpfung von Pflanzenparasiten verwendet wird, hat HEINZE (2) eingehende Angaben gemacht. FINZI (3) fand Beschleunigung der Keimung einiger Grassamen (Bromus, Panicum) und Verhinderung der Keimung von Sinapis und Geranium durch CS_2.

Blausäure. Die sehr giftige Wirkung der Blausäure $H \cdot C \equiv N$ auf Pflanzen wurde schon 1827 durch GOEPPERT (4) eingehend dargelegt, und seitdem oft studiert. Die Angaben von SCHAER an Keimlingen, LOEWS Versuche an Algen, DARWINS Beobachtungen an Droseratentakeln zeigen, daß nicht alle Pflanzen gegen Blausäure gleich resistent sind. Dies haben auch Versuche von KREHAN im hiesigen Institute (unveröffentlicht) bestätigt. Immerhin begegnet man Schwellenwerten für die Wachstumshemmung zwischen 1 Mol CNH auf 10000—14000 l am häufigsten. An Vallisneriazellen läßt sich leicht die Stimulationswirkung von Blausäure auf die Plasmaströmung sicherstellen; TOWNSEND (5) erzielte Stimulation des Keimlingswachstums in der Art, daß er CNH-Gas auf trockene Samen einwirken ließ und vor dem Einquellen die CNH-Einwirkung abbrach. Auf die Natur der Blausäurewirkung scheint eine Reihe neuerer Erfahrungen ein Licht in der Richtung zu werfen, daß die Blausäure die Sauerstoffaufnahme hemmt. Dies ließ sich direkt für die Atmung von Aspergillus zeigen (6), und nicht bedeutungslos wird im Zusammenhang damit die starke Wirkung der CNH auf die Tätigkeit der Katalase erscheinen; man könnte an eine Beeinflussung der Sauerstoffübertragung denken. Zu ähnlichen Schlüssen führt auch die Feststellung von RAUBITSCHEK (7), daß die Indophenolblaureaktion bei Tieren, die mit CNH getötet sind, ausbleibt. Ferner hat WARBURG (8) gefunden, daß die Oxydationshemmung durch Blausäure in Gegenwart von Alkoholen bei tierischen Eiern weniger stark ausgeprägt ist, was für pflanzliche Objekte noch näher zu prüfen ist. Um eine allgemein antagonistische Wirkung von CNH und Alkoholen wird es sich aber kaum handeln, da die Wirkungen von CNH und Alkohol auf die Plasmaströmung von Vallisneria sich addieren (H. NOTHMANN). Die Giftwirkung von OH'-Ionen und Neutralsalzen wird durch CNH gleichfalls gehemmt, so daß man nach

---

1) O. RICHTER, Ber. Botan. Ges. (1903), p. 180; Sitz.ber. Wien. Ak., *115*, I, 265 (1906) M. SINGER, Ber. Botan. Ges. (1903), p. 175. D. NELJUBOW, Beihefte botan. Zentr., *10* (1901). Z. WOJCICKI, Ber. Botan. Ges., *25*, 527 (1907); Anzeig. Akad. Krakau (1909), p. 588. — 2) B. HEINZE, Zentr. Bakt., *18*, 56 (1907). TH. BOKORNY, Pharm. Post, *36*, 281 (1903). — 3) B. FINZI, Staz. sper. agrar. ital., *44*, 843 (1912). — 4) GOEPPERT, De acidi hydrocyan. vi in plantas (1827). E. SCHAER, Chem. Zentr. (1885), p. 826. — 5) TOWNSEND, Botan. Gaz., *31*, 241 (1890). — 6) H. SCHROEDER, Jahrb. wiss. Botan., *44*, 409 (1907). — 7) H. RAUBITSCHEK, Wien. klin. Woch.schr. (1912), p. 149. — 8) O. WARBURG, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 331 (1912).

Loeb (1) an einen Zusammenhang auch dieser Wirkungen mit Oxydationsvorgängen denken kann. Ferner ist bei Pflanzenzellen nach unveröffentlichten Versuchen von Krehan bei schwacher Blausäureeinwirkung eine Erhöhung der plasmolytischen Grenzkonzentration die Regel. Voraussichtlich handelt es sich hierbei um Permeabilitätssteigerung, und es ließ sich zeigen, daß der Hydroxylgehalt der Lösungen hierbei nicht beteiligt ist. Erwähnt sei noch die Steigerung der Blausäurewirkung bei erhöhter Temperatur und durch Belichtung. Umstimmung von Phototaxis durch CNH wurde für Crustaceen beobachtet (2).

Das Methylisocyanid $CH_3—N=C$ ist nach Calmels giftiger als die Blausäure. Auch das Dicyan soll nach Loew und Tsukamoto (3) auf Pflanzen und niedere Tiere stärker einwirken. Dicyandiamid ist nach Loew (4) ungiftig. Die komplexen CN-Ionen sind viel weniger toxisch. z. B. Ferro- und Ferricyanwasserstoff, ebenso die Rhodanate. Daß Rhodanammonium im Ackerboden auf die Kulturen schädlich wirkt, wurde mehrfach gezeigt (5). Aspergillus bildet bei Darreichung von Rhodanammonium keine normalen Conidien (6). Nitroprussidnatrium ist nur schwach toxisch (7).

Die Narkotica. Dem gewöhnlichen Sprachgebrauche nach werden die Wirkungen der flüchtigen Kohlenwasserstoff-Halogenderivate: Methylchlorid, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Bromäthyl, Bromoform, Jodmethyl, Jodoform, Methylenfluorid; ferner die Effekte des Äthyläthers, der einwertigen Alkohole und ihrer Ester, schließlich auch der Aldehydderivate Chloralhydrat, Trional, Tetronal usw. als „narkotische Effekte" bezeichnet, weil durch diese Stoffe bei Tieren leicht Reflexlosigkeit, die durch geeignete Dosierung kürzere oder längere Zeit hindurch erzielbar ist („Narkose"), hervorgerufen wird. Die parallelen Versuche an Pflanzen (Mimosa, Dionaea u. a.) zeigen unleugbare Verwandtschaft in dem äußeren Effekt, doch fehlt hier natürlich die für Tiere bezeichnende starke lokalisierte Wirkung auf die Reflexzentren und es entspricht die Wirkung in ihrem inneren Wesen eigentlich nichts anderem als einer gewöhnlichen vorübergehenden Hemmungserscheinung. Dies muß man sich vergegenwärtigen, wenn man von „Narkose bei Pflanzen" spricht. Die Narkotica sind wohl sämtlich in geringer Konzentration stimulierend. Man hat dies durch Johannsen (8) hinsichtlich des beschleunigten Austreibens der Knospen in der Winterruhe beim Chloroform und Äther genau kennen gelernt. Das Treiben des Flieders wird leicht erzielt, wenn man 0,2 ccm Äther pro Liter Luftraum den Pflanzen 2—3 Tage hindurch darreicht. Auch Feldversuche wurden schon angestellt. Immer ist zu beachten, daß man selbst durch sehr kleine Dosen Erfolge erzielt, wenn die Wirkungszeit lang genug ist (9). An der Schwimmbewegung von Paramaecium

---

1) J. Loeb, Biochem. Ztsch., *26*, 279; *27*, 304; *28*, 340; *29*, 80 (1910). — 2) A. Drzewina, Soc. Biol., *71*, 555 (1911). — 3) O. Loew u. Tsukamoto, Chem. Zentr. (1894), *II*, 159; Botan. Zentr., *61*, 343 (1895). — 4) O. Loew, Chem.-Ztg. (1909), p. 21. — 5) J. König, Just (1884), *I*, 57. Krauch, Botan. Zentr., *12*, 130 (1882). Klien, Just (1886), *I*, 81. — 6) A. Fernbach, Compt. rend., *135*, 51 (1902). Czapek, Hofmeisters Beitr., *3*, 50 (1902). — 7) R. Bahadur, Coll. Agric. Tokyo, *6*, 177 (1904). — 8) W. Johannsen, Botan. Zentr., *68*, 337 (1896). Ätherverfahren b. Frühtreiben, 2. Aufl. (Jena), Naturwiss. Woch.schr. (1902), Nr. 9. M. E. Latham, Bull. Torr. Bot. Cl., *32*, 337 (1905) f. Schimmelpilze. — 9) H. Schroeder, Flora, *99*, 156 (1908). A. Koch, Zentr. Bakt. II, *31*, 175 (1911). J. Hempel, Acad. Roy. Sci. Copenhag. (7), *6*, Nr. 6 (1911); Botan. Zentr., *119*, 99 (1912). L. Montemartini, Atti Ist. Pavia (2), *13*, 213 (1908). A. Burgerstein, Zool. Botan. Ges. Wien, *56*, 243 (1906).

ist noch eine Beschleunigung durch 1 g Äthylalkohol auf 100000 l bemerkbar; auch an der Zellteilung von Infusorien verrät sich die Stimulation durch Alkohol (1). Die Plasmaströmung von Vallisneriazellen zeigt Stimulation durch sämtliche Narkotica. Charakteristisch für die Wirkung aller hier besprochenen Stoffe ist, daß sie die Enzyme der Zellen relativ sehr wenig oder gar nicht schädigen, während der lebende Protoplast rasch getötet wird. MUNTZ (1874) hat dies zuerst für das Chloroform ermittelt, und so die autolytische Methodik in der Enzymlehre angebahnt, weil man leicht Wachstum und Leben von Mikroben in Enzymsubstraten durch Zusatz von Narkoticis ausschalten kann. In ähnlicher Weise lassen sich auch unreife Früchte in Dämpfen verschiedener Narkotica zu Reifeveränderungen bringen oder Glucosidspaltungen durch Farbenänderungen, CNH-Entwicklung usw. nachweisen (2). Die neuere Phase der Narkoseforschung wurde gleichzeitig durch E. OVERTON (3) und H. MEYER (4) eingeleitet, welche beide darauf aufmerksam machten, daß die narkotische Wirkung stets mit ausgeprägter Fettlöslichkeit Hand in Hand geht. Während MEYER den Nachdruck darauf legt, daß sich die Konzentration der Narkotica besonders im fettreichen Nervensystem und Zentralorgan steigern muß und daraus die lokalisierte Wirkung auf die Reflexe zu erklären sei, ging OVERTON auf das Passieren der Plasmahaut der Zellen durch die Narkotica näher ein und brachte die Stoffaufnahme überhaupt mit dem Narkoseproblem in Zusammenhang. TRAUBE (5) gelang es einen weiteren theoretischen Fortschritt zu erzielen, indem er aus den Zahlen OVERTONS und anderer Forscher berechnete, daß die Schwellenwerte der Narkose durch die homologen Alkohole und Ester äquicapillaren Konzentrationen entsprechen. Wie p. 63 dargetan wurde, gilt die Beziehung nach meinen Feststellungen (6) nicht nur für die genannten homologen Reihen, sondern die Tötung der Plasmahaut findet allgemein durch oberflächenaktive wässerige Lösungen, unabhängig von deren chemischer Konstitution bei einem bestimmten Grenzwert der Oberflächenspannungserniedrigung statt. Diese Wirkung auf die Plasmahaut ist nun infolge der von OVERTON entwickelten Anschauungen mit der Narkose in einen vielfach unzutreffenden Zusammenhang gebracht worden. Die Narkose erstreckt sich auf alle Zellorgane, nicht nur auf die Plasmahaut, und muß wesentlich durch die chemische Zusammensetzung der Organe, von der die Konzentration des Narkoticums darin abhängt, bestimmt werden. In der Tat hat FÜHNER (7) gefunden, daß die narkotische Wirkung der homologen Alkohole nur bei den niederen Tieren mit dem gleichen Koeffizienten 3 wächst, wie die Capillaraktivität; bei höheren Tieren geht infolge des höheren Fettgehaltes dieser Koeffizient bis auf 4 hinauf. Deshalb kann man Narkose und capillare Wirksamkeit nicht so einfach parallel setzen wie Tötung der Plasmahaut und Oberflächenaktivität. Auch hat man zu berücksichtigen, daß

---

1) H. NAGAI, Ztsch. allgem. Physiol., *6*, 195 (1906). M. MARTEAUX u. MASSART, Rec. Inst. Bot. Bruxelles, *6*, 371 (1906). — 2) A. E. VINSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 308 (1910). M. MIRANDE, Compt. rend., *151*, 481 (1910). — 3) E. OVERTON, Studien über Narkose (1899). — 4) H. H. MEYER, Arch. exp. Pathol. (1899), *42*, 109. F. BAUM, Ebenda, p. 119. MEYER u. R. GOTTLIEB, Die experiment. Pharmakologie (Berlin 1910). — 5) J. TRAUBE, Ber. physik. Ges. (1904), p. 326. — 6) CZAPEK, Über eine Methode z. direkt. Best. der Oberflächenspannung der Plasmahaut (Jena 1911). — 7) H. FÜHNER, Ztsch. Biol., *57*, 465 (1912). Vgl. auch R. HÖBER, Pflüg. Arch., *120*, 492 (1907). G. OTTO, Ztsch. Biol., *59*, IV (1912).

der narkotische Effekt jedesmal die Resultante zwischen Giftwirkung und der entgiftenden Reaktion darstellt, die letztere also im Effekte stets als Faktor zu berücksichtigen ist. Endlich sind sicher nicht alle Narkotica physiologisch in der gleichen Weise wirksam, da der Grad ihrer Lipoidlöslichkeit (Wasserunlöslichkeit) wie ihre Oberflächenaktivität sehr different ist.

Das Chloroform z. B. vertritt einen Stofftypus, welcher oberflächenaktiv und wasserunlöslich ist; die wässerigen Lösungen, die minimale Chloroformmengen enthalten, sind nicht meßbar oberflächenaktiv und äußern stark narkotische Effekte. Hingegen ist Chloralhydrat sehr leicht wasserlöslich, in konzentrierten Lösungen nicht sehr oberflächenaktiv, aber stark narkotisch wirksam. Die niederen Alkohole endlich sind Stoffe, die Wasserlöslichkeit, hohe Oberflächenaktivität und narkotische Wirksamkeit miteinander vereinen. Um in der Beobachtung von der Plasmahaut möglichst absehen zu können, wurde im hiesigen Institute durch Hel. Nothmann (**1**) der Einfluß von Narkoticis auf die Plasmabewegung näher studiert, wo die Erscheinungen nur am Polioplasma ablaufen. Für Äthylalkohol ergab sich hinsichtlich Abhängigkeit der zur Sistierung der Strömung von Vallisneria eben nötigen Zeit von der angewandten (molaren) Konzentration in einem erheblichen Teile der Kurve gute Übereinstimmung mit unimolekularen Reaktionen. Nur in dem Abschnitte der kleinen Konzentrationen lief die Kurve infolge Superposition durch die Entgiftungsvorgänge in einem viel größeren Winkel zur Abszissenachse als der unimolekularen Kurve entspricht. Die höheren Alkohole, sowie Chloroform nähern sich in der kurvenmäßigen Darstellung der Giftwirkung stark den Adsorptionsisothermen an (**2**). Die Breite der „Narkosezone“, d. h. jenes Konzentrationsbereiches, welcher physiologisch reversible Hemmungen erzeugt, nimmt bei den höheren Alkoholen stark ab, und wird beim Amylalkohol Null; d. h. es ist die Hemmung, sobald sie erreicht ist, nicht mehr aufzuheben. Hier fällt der Narkosewert natürlich mit dem Tötungspunkt der Plasmahaut zusammen. Die Fortdauer des Zustandes der Narkose hängt wesentlich davon ab, ob von dem gebotenen Narkotikum soviel entgiftet wird, daß der Konzentrationsbereich der Narkose nach oben nicht überschritten wird. Da die narkotische Wirkung allgemein stark mit erhöhter Temperatur wächst, so ist es nicht wahrscheinlich, daß die Atmungsoxydation unter normalen Umständen zur Zerstörung und Entgiftung des Alkohols dient; sonst müßte die Entgiftung bei der mit höherer Temperatur gesteigerten Atmung rascher vor sich gehen und die narkotische Wirkung bei erhöhter Temperatur abnehmen. Von Interesse ist es, daß die narkotische Wirkung allgemein bei Sauerstoffentzug gesteigert wird, was bei höherer Temperatur sehr hervortritt. Durch diese Erfahrung wird gezeigt, daß die einfache Löslichkeitstheorie der Narkose nach Meyer nicht ausreicht, denn sie vermag diesen auffallenden Einfluß des Sauerstoffes nicht zu erklären; überdies konnten wir feststellen, daß auch jene Narkotica, die sich bei höherer Temperatur in Fett weniger lösen, ihren Effekt mit der Temperatur steigern (Benzamid, Monoacetin).

Die Beziehungen zwischen Narkose und Sauerstoffatmung wurden besonders in den Arbeiten der Verwornschen Schule näher dargelegt, deren Arbeitshypothese gegenwärtig darin gipfelt, daß die Narkose die Aufnahme des

---

1) Helene Nothmann - Zuckerkandl, Biochem. Ztsch., *45*, 412 (1912). — **2**) Vgl. auch R. O. Herzog u. R. Betzel, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 221 (1911).

Sauerstoffes hemme und so eine Art Erstickung herbeiführe (**1**). Abgesehen davon, daß diese „Erstickungshypothese“ nicht berücksichtigt, daß auch Anaeroben ohne Sauerstoffbedarf narkotisierbar sind, erklärt sie auch nicht das verstärkte Hervortreten der Narkose durch Sauerstoffmangel bei erhöhter Temperatur. Ferner vermag die von Szücs und Kisch (**2**) beobachtete Verstärkung der Wirkung fluorescierender Farbstoffe durch Alkohol eine Theorie, welche eine Nichtausnutzung des Sauerstoffes durch narkotisierte Zellen annimmt, nicht zu unterstützen.

Daß es sich andererseits bei der Entgiftung der Narkotica nicht einfach um Eliminierung derselben durch Oxydation handelt, dürfen wir daraus schließen, daß bei erhöhter Temperatur trotz gesteigerter Atmung die Alkoholwirkung intensiver ist. Da sich verschiedenartige Vorgänge in allen diesen Versuchen superponieren, so ist die Übersicht nicht leicht zu erreichen. Immerhin könnte nach dem Antagonismus zwischen der die Sauerstoffaufnahme hemmenden Blausäure und dem Alkohol, ferner vielleicht auch nach der Erfahrung von Nothmann, daß Mangansulfat die Alkoholwirkung stark hindert, angenommen werden, daß vitale Oxydationen irgendwie in den Narkosevorgang hineinspielen. Bemerkt sei noch, daß für die allgemeine Aufnahme der Narkotica in die Zelle derzeit kein bestimmter Hinweis dafür vorliegt, daß der Transport immer nur im Wege der lipoiden Phase der Plasmahaut geschehen muß, wie Overton angenommen hatte (**3**). Die Angabe von Lillie (**4**), wonach die Permeabilität für Natrium- und Kaliumsalze bei tierischen Eiern durch Narkotica verzögert werden kann, würde eher für ein Passieren der letzteren im Wege der Hydrokolloide der Plasmahaut sprechen. Alkohol verringert nach Versuchen von Führer (**5**) am Froschherz die Resorptionsgeschwindigkeit von Krystallviolett, während Glycerin dieselbe steigert. Dabei erfolgt aber Herzstillstand durch Alkohol + Farbstoff nicht später, weil sich beide Stoffe in ihrer Wirkung verstärken. Für die Annahme, daß lipoidartige Plasmastoffe das Vehikel bei der Aufnahme sind, sprechen die Erfahrungen Führers (**6**) über Mischnarkose, wo die Wirkungsänderung mit der Löslichkeitsbeeinflussung parallel geht, ferner auch die Tatsachen, daß man durch Cholesterin und Lecithin die Alkoholhämolyse deutlich hemmen kann (**7**), sowie daß es möglich ist, die narkotische Wirkung von Alkohol auf Tiere durch gleichzeitige Fettdarreichung zu vermindern (**8**).

Übrigens werden gewiß die heute als narkotische Wirkungen zusammengefaßten Erscheinungen heterogener Natur sein. Dafür spricht auch die Verschiedenartigkeit kombinierter narkotischer Wirkungen. Während sich Urethan und Alkohol verstärken, findet bei gleichzeitiger Wirkung von Chloralhydrat und Urethan eine Schwächung statt (**9**). Ähnliches gilt von der Hämolyse (**10**).

---

1) G. Mansfeld, Pflüg. Arch., *143*, 175 (1911). E. Hamburger, Ebenda, p. 186. K. Bürkfr, Zentr. Physiol., *24*, 103 (1910); München. med. Woch.schr. (1910), p. 1443. K. Grahn, Ztsch. allgem. Physiol., *13*, 3 (1911). J. Loeb, Science, *32*, 411 (1910). F. Verzár, Naturwiss. Rdsch., *27*, 32 (1912). T. B. Heaton, Ztsch. allgem. Physiol., *10*, 53 (1910). H. Ishikawa, Ztsch. allgem. Physiol., *13*, 339 (1912). — **2**) J. Szücs u. B. Kisch, Ztsch. Biol., *58*, 558 (1912). — **3**) Zur Kritik B. Moore u. H. E. Roof, Proceed. Roy. Soc., *77*, 86 (1906). — **4**) R. S. Lillie, Amer. Journ. Physiol., *30*, 1 (1912). — **5**) H. Führer, Arch. exper. Pathol., *69*, 29 (1912). — **6**) Führer, Ber. Chem. Ges., *43*, 887 (1909); München. med. Woch.schr. (1911), Nr. 4; Deutsch. med. Woch.schr. (1910), Nr. 2. — **7**) J. H. Schultz, Ztsch. Immun.forsch. I, *12*, 355 (1912). — **8**) M. Salzmann, Arch. exper. Pathol., *70*, 233 (1912). — **9**) A. Breslauer u. G. Woker, Ztsch. allgem. Physiol., *13*, 282 (1912). — **10**) H. Führer u. Greb, Arch. exp. Pathol., *69*, 348 (1912).

Näheres Studium verdient auch noch die Wasserverdrängung im Plasma unter dem Einflusse der Dämpfe wasserunlöslicher Narkotica (Chloroform), welche DUBOIS (**1**) unter dem Namen „Atmolyse" beschrieben hat. Die Samenschale ruhender Samen kann für die Narkotica sehr schwer permeabel sein, und man fördert die Chloroformwirkung bedeutend durch Beseitigung der Schale (**2**). Exsiccatortrockene Samen sind äußerst resistenzfähig, selbst gegen Äther und Chloroform in der Siedehitze (**3**). Gewöhnung an Alkohol und andere Narkotica wird sicher möglich sein, doch fehlen dahin gerichtete Untersuchungen bis auf eine Angabe (**4**), wonach sich bestimmte Protozoen an 1 % Alkohol akklimatisieren lassen. Für die Alkoholhefen haben die Untersuchungen von KISCH (**5**) gezeigt, daß sie in der Tat eine differente Struktur der Plasmahaut haben, als sie bei höheren Pflanzenzellen gefunden wird, so daß die Plasmahaut erst durch ca. 27 % Äthylalkohol zerstört wird, während bei höheren Pflanzen 11 % die Grenze bildet. Dies dürfte an der Eigenart der Plasmahautlipoide liegen. Bei Bacterien liegt die Alkoholgrenze noch höher.

Bei den einwertigen Alkoholen, von denen der Äthylalkohol am meisten studiert worden ist, gehen die Hemmungswirkungen recht tief herab. Sie äußerten sich bei Bacterien schon von 0,1% ab, und treten in 8—10 % Alkohol sicher ein (**6**). Essigbacterien allein gedeihen noch bei 5—7 % auf das trefflichste. Prodigiosus verliert bei Alkoholgegenwart sein Pigmentbildungsvermögen. Die rascheste Giftwirkung wird, wie übereinstimmend berichtet wird, durch 60—70 % Alkohol erzielt (**7**); 96 % Alkohol ist auf trockene Bacterien wirkungslos. Für die Keimung von Gloeosporium wurde $^n/_2$, für Macrosporium 5n-Äthylakohol als Grenze bestimmt, während Aspergillus und Penicillium bei 6 % gehemmt werden (**8**). Hefen wachsen meist bis 8—10 % Alkohol, doch ist Mucorhefe weit empfindlicher. Algen werden durch 2 % nach LOEW gehemmt und durch 4 % getötet. Phanerogamen sterben binnen 24 Stunden sicher in 10—11 % Äthylalkohol. Für den Eintritt des Todes ist allgemein die Erreichung der Capillaritätsgrenze (für $H_2O = 1$ $\sigma = 0{,}69$) entscheidend, was TRAUBE bereits aus früheren Beobachtungen berechnet hatte. So reduziert sich das bekannte Gesetz von RICHARDSON, daß die Giftigkeit der Alkohole mit zunehmendem Molekulargewicht steigt, auf das Gesetz von der gleichen Wirkung äquicapillarer Lösungen, was als hinreichend erwiesen betrachtet werden kann (**9**). Auch der Koeffizient 3, mit dem die Capillaraktivität bei den homologen Alkoholen ansteigt, findet sich bei den Tötungswerten von Pflanzen und niederen Tieren annähernd wieder. Die sekundären und tertiären Alkohole sind abnehmend etwas

---

1) R. DUBOIS, Compt. rend., *153*, 1180 (1911). — **2**) B. SCHMID, Ber. Botan. Ges., *19*, 71 (1901). COUPIN, Compt. rend., *129*, 561 (1899). — **3**) P. BECQUEREL, Compt. rend., *140*, 1049 (1905). W. SCHUBERT, Flora, *100*, 68 (1900). — **4**) J. FRANK DANIEL, Journ. Exp. Zool., *6*, 571 (1909). — **5**) B. KISCH, Biochem. Ztsch., *40*, 152 (1912). — **6**) G. WIRGIN, Ztsch. Hyg., *40*, 307 (1903). W. BIRBERG, Zentr. Bakt. II. *24*, 432 (1909). E. KNEUBÜHLER, Chem Zentr. (1907), *II*, 1644. E. CHR. HANSEN, Zentr. Bakt. I, *45*, 466 (1907); Compt. rend. Labor. Carlsberg, *9*, 98 (1911). R. FOERSTER, Woch.schr. Brauerei, *29*, 405 (1912). TH. BOKORNY, Zentr. Bakt., *30*, 53 (1911). — **7**) A. BEYER, Ztsch. Hyg., *70*, 225 (1912). E. FREY, Deutsch. med. Woch.schr. (1912), p. 1633. — **8**) F. L. STEVENS, Botan. Gaz., *26*, 377 (1898). P. LESAGE, Ann. Sci. Nat. (1896), Nr. 2. Kahmpilz: K. KROEMER, Landw. Jahrb., *43*, Erg.-Bd. 1, p. 172 (1912). — **9**) Lit. H. FÜHNER u. NEUBAUER, Arch. exp. Path. Pharm., *56*, 333 (1907); Zentr. Physiol., *20*, 117 (1906); Bull. Soc. Chim. Belg., *21*, 221 (1907). A. J. VANDEVELDE, Ebenda, p. 225. H. M. VERNON, Journ. Physiol., *43*, 325 (1911). CH. LESIEUR, Soc. Biol., *60*, 471 (1906). M. RÄTHER, Biochem. Zentr., *5*, 293. R. FOERSTER, Ebenda, *9*, 789 (1910). J. LOEB, Biochem. Ztsch., *23*, 93 (1909).

weniger wirksam als ihre primären Isomeren, doch fallen sie nicht aus dem TRAUBEschen Gesetz, da ihre Oberflächenaktivität in demselben Maße geringer ist. Tertiäre Alkohole sind im Tierkörper nur sehr schlecht oxydabel, während die primären Alkohole leicht verbrennlich sind (**1**). Äthyläther fügt sich ganz dem Wirkungsgesetz der oberflächenaktiven wasserlöslichen Alkohole und ebenso gilt für die Alkohol-Fettsäurester die TRAUBEsche Regel.

Von den Halogenkohlenwasserstoffen ist Chloroform am meisten studiert worden (**2**). Wachstumshemmung, die wieder aufzuheben ist, läßt sich bei Pflanzen in der Regel durch wässerige Chloroformlösung 1 : 10 (entsprechend 6 Millimol HCl_3C) erreichen, doch darf man die Narkose nur wenige Stunden anhalten lassen. Schon 7 Millimol töten momentan. Die anatomischen Erscheinungen der Chloroformwachstumshemmung wurden von O. RICHTER (**3**) studiert, der auch sah, daß die Anthocyanbildung bei narkotisierten Blütenknospen unterbleiben kann. RACIBORSKI (**4**) beschrieb Wachstumsanomalien bei chloroformiertem Aspergillus, der dabei reichlich Conidien bildet. Sicher spielen bei der Chloroformwirkung die Löslichkeits- und Adsorptionsgleichgewichte in der Zelle die Hauptrolle; doch fehlen exakte Versuche hier noch gänzlich. Chloroform gehört zu jenen Narkoticis, die bis auf einen geringen Anteil wieder unverändert ausgeschieden werden (**5**). Die Wirkung der anderen Halogenkohlenwasserstoffe bedarf noch eingehender Studien. Angaben über Methylenfluorid finden sich bei CHABRIÉ (**6**).

Die Alkylsulfone, wozu das auf den Tierorganismus als Schlafmittel wirksame Acetondiäthylsulfon $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\cdot(SO_2C_2H_5)_2$ oder Sulfonal, ferner Trional und Tetronal zählen, rufen nach LOEW bei Algen kaum einen Effekt hervor. Chloralhydrat ordnet sich nicht der TRAUBEschen Regel ein, da es schon in Lösungen toxisch wirkt, die die Oberflächenspannung des Wassers haben; $^n/_{16}$ ($\sigma = 0,97$) tötet nach 1½ Stunden (Vallisneria), und nach einem Tage sind noch mit $^n/_{64}$ letale Wirkungen zu erzielen. Auch die Glucose-Chloralverbindung (Chloralose) ist (0,70 %) nach RICHET und KSCHISCHKOWSKI (**7**) ein brauchbares Narkoticum für niedere Tiere.

Von den Aldehyden ist der Formaldehyd als äußerst toxische Substanz wohlbekannt, deren Wirkungen auf Bacterien zuerst durch PENTZOLDT, F. COHN, LOEW und BOKORNY (**8**) bekannt gemacht worden sind. Noch Konzentrationen von 0,0001% töten die meisten Bacterien, Hefe wird nach WEHMER durch 0,1% getötet. Tuberkelbacillen sollen relativ resistent sein (**9**). Übrigens sind nach WINDISCH (**10**) auch Samen von Blütenpflanzen gegen Formaldehyd nicht gleich empfindlich; 0,4 % Formalin tötet fast alle Samen, schädigt

---

1) J. POHL, Arch. exp. Path. Pharm., Schmiedeberg-Bd. (1908), p. 427. W. VÖLTZ u. A. BAUDREXEL, Pflüg. Arch., *142*, 47 (1911). — **2**) Vgl. BASKERVILLE u. HAMOR, Journ. Ind. Eng. Chem., *4*, 212 (1912). Bestimm. v. Chloroformdampf in Luft: KOCHMANN u. STRECKER, Biochem. Ztsch., *43*, 410 (1912). Wirkung als Stimulans: H. J. HAMBURGER u. DE HAAN, Kgl. Akad. Amsterdam (1911). — **3**) O. RICHTER, Verhandl. Naturf. Ges. (1908), II, *1*, 189; Wien. Ak., *115*, I, 265 (1906). Med. Klinik (1907), Nr. 10. V. GRAFE u. O. RICHTER, Sitz.ber. Wien. Ak., *120*, I, 1187 (1911). — **4**) M. RACIBORSKI, Bull. Ac. Sci. Cracovie (Décemb. 1905). — **5**) M. NICLOUX, Journ. Physiol., *11*, 576 (1909); *12*, 657 (1910); Soc. Biol., *67*, 274 (1910); *60*, 320 (1906); Compt. rend., *150*, 1777 (1910). — **6**) C. CHABRIÉ, Compt. rend., *111*, 738. — **7**) K. KSCHISCHKOWSKI, Zentr. Physiol., *26*, 525 (1912). — **8**) F. COHN, Botan. Zentr., *57*, 3 (1893). O. LOEW, Chem. Zentr. (1889), *I*, 90. Hefe: TH. BOKORNY, Ztsch. Spiritusindustr. (1909). — **9**) C. SPENGLER, Ztsch. Hyg., *42*, 90 (1903); *51*, 335 (1905). — **10**) R. WINDISCH, Landw. Versuchsstat., *49*, 223 (1897); *55*, 241 (1901). Avena: F. L. STEVENS, Botan. Zentr., *116*, 205 (1910).

Mais jedoch noch nicht. 0,02 % hemmt bereits vielfach das Wachstum. Die enorme Wirksamkeit des Formaldehyds ist durch die Leichtigkeit, mit der er sich mit den verschiedensten Eiweißstoffen unter Änderung der kolloidalen Eigenschaften derselben verbindet, zum größten Teil verständlich. Loew fand die Natriumbisulfitverbindung des Formaldehyds ganz unschädlich. Höhere Pflanzen vertragen übrigens kleine Quantitäten Formaldehyd schadlos und sollen sie selbst verarbeiten (1). Das käufliche Formalin ist etwa 40%ige Formalinlösung. Formaldehydgas erhält man bequem aus polymerisiertem Formaldehyd und Natriumperborat durch Wasser [Autanverfahren (2)]. — Äthylaldehyd ist gleichfalls noch sehr giftig (3); die 0,5 %ige wässerige Lösung (etwa 9 Centimol) tötet nach wenigen Minuten. Auch hier kann von einer Capillaritätswirkung nicht die Rede sein. Propylaldehyd ist fast ebenso giftig.

Die organischen Säuren wirken unzweifelhaft nicht allein durch den abdissoziierten Wasserstoff, da ein schwacher Elektrolyt, wie die Buttersäure nach Loeb (4), schon in Verdünnungen 1 Mol : 1000 l viel wirksamer ist als $n/_{12}$ HCl. Bei der Fettsäurereihe steigt die Wirkung mit dem Molekulargewicht, wobei zu beachten ist, daß die höheren Säuren viel stärker adsorbiert werden. Die Traubesche Regel gilt hier nicht. Einführung von OH-Gruppen setzt den Giftwert herab. Da die Giftwirkung den Neutralsalzen nicht zukommt, so wäre wohl an Giftwirkung der unzersetzten Säuremolekel zu denken, doch sind noch endgültige Beweise hierfür zu erbringen (5). Die Ameisensäure, deren Hemmungswerte bis zu 0,06 g pro Liter herabgehen (6), hat eine Sonderstellung. Während 1% Valeriansäure noch nicht schädigt, töten 0,1 g Buttersäure 10 g Hefe (7). Die Plasmaströmung bei Vallisneria wird sowohl bei den Säuren der Essigsäurereihe als bei jenen der Oxalsäurereihe bei Konzentrationen von 1 Mol auf 3200—6400 l sistiert; von der Capronsäure an liegen die Werte aber erheblich tiefer. Die im Boden häufig vorkommende Dioxystearinsäure wirkt wachstumshemmend (8). Oxalsäure wirkt nach Loew (9) stark auf die Zellkerne ein. Von den beiden Stereoisomeren Maleinsäure und Fumarsäure ist Maleinsäure (als Na-Salz) allgemein weit giftiger als Fumarsäure (10). Lactonitril scheint toxisch zu sein, was von anderen Nitrilen nicht gilt (11).

Die Fettsäureseifen wirken, soweit eigene Erfahrungen reichen, wesentlich durch ihre Capillaraktivität. Bei den Palmitat- und Stearatseifen, welche nur wenig kolloidlöslich sind, wird wohl die hydrolytische Alkaliabspaltung sehr in Betracht kommen (12). Die höheren (mehrhydroxyligen) Alkohole, Glykol, Glycerin sind kaum als chemische

---

1) Treboux, Flora (1903), p. 73. V. Grafe, Naturf. Ges. (1909), II, *1*, 165. — 2) Hierzu Xylander, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *26*, 59 (1907). Eichengrün, Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 229. Selter, Ebenda, p. 381. — 3) P. Mazé, Compt. rend., *151*, 1383 (1910). — 4) J. Loeb, Biochem. Ztsch., *15*, 254 (1908); *23*, 93 (1909). J. Winogradoff, Diss. (München 1911). — 5) Hierzu L. Klocmann, Diss. (München 1911). — 6) Duclaux, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 593 (1892). W. Henneberg, Ztsch. Spiritusindustr., *29*, 34 (1906). K. Aso, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 13 (1906). — 7) Th. Bokorny, Pharm. Zentr. Halle, *47*, 121 (1906); Chem.-Ztg., *35*, 630 (1911). Für Bacterien: N. Paus, Zentr. Bakt. I, *45*, 81 (1907). — 8) O. Schreiner u. J. Skinner, Botan. Gaz., *50*, 161 (1910). Schreiner u. Lathrop, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1412 (1911). — 9) O. Loew, Flora (1892), p. 368; Chem. Zentr. (1892), *II*, 879. Schimper, Flora (1889), p. 264. — 10) Ishizuka, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *2*, Nr. 7 (1897). — 11) L. Lutz, C. r. Congrès Soc. Sav. (1900). — 12) H. Reichenbach, Ztsch. Hyg., *59*, 296 (1908). A. Rodet, Chem. Zentr. (1906), *I*, 1446.

Reizstoffe anzusehen und wirken nur als osmotische Reize (**1**). Doch können selbst Zuckerarten als Reizstoffe wirken, da Spuren von Fructose, zu 20% Rohrzucker zugesetzt, die Keimung des Pollens von Mussaenda fördern (**2**).

Bezüglich Harnstoff differieren die Angaben von älteren und neueren Beobachtern, wenigstens hinsichtlich der Wirkung auf Phanerogamen. Während Ville und Cameron Harnstoff als unwirksam befanden, sah Knop Wasserkulturen von Mais durch größere Harnstoffmengen geschädigt und Sawa (**3**) stellte deutlich Hemmungen bei jungen Allium Cepa-Pflanzen nach Darreichung von 0,05% Harnstoff fest; Loew (**4**) sah Spirogyren in 0,01% Harnstoff sterben. Auch Äthylharnstoff ist wachstumshemmend, ebenso nach Ubaldi (**5**) Phenylharnstoff für Hefen und Conferven. Hingegen sollen Diphenylharnstoff und Thioharnstoff keine Reizwirkungen entfalten (**6**). Äthylurethan fügt sich nach meinen Erfahrungen der Traubeschen Regel, wirkt also durch Oberflächenaktivität. Guanidinsulfat 0,5% war für Infusorien und Diatomeen giftiger als für Fadenalgen. Zu bemerken ist, daß Harnstoff und Guanidin (**7**) der Wirkung mehrwertiger Metallionen abschwächend gegenüberstehen.

Coffein pflegt sehr starke Reizeffekte auf das Wachstum auszuüben. Gamaleia konstatierte dies für Hefen und Bacterien, und Sawa fand dasselbe für Phanerogamen. Doch mögen Verschiedenheiten in der Empfindlichkeit obwalten, da nach Roth Bact. coli weniger resistent ist als typhi. Algen leben nach Loew tagelang in 0,5% Coffein, 0,01% Coffein hemmen das Keimlingswachstum, 1% bedingt gänzliche Aufhebung der Samenkeimung (**8**).

Cyklische Kohlenwasserstoffe wie z. B. die Benzolkohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol, haben auf das Wachstum und die Bewegungserscheinungen wesentlich jene Wirkungen, die man als narkotische bezeichnet. Außerordentlich wirksam pflegen die Phenole zu sein. Carbolsäure hemmt schon zu 0,1% das Wachstum von Bacterien und tötet die Mikroben zu 0,3% bei längerer Einwirkung.

Da die Löslichkeit der Carbolsäure durch den Salzgehalt des Mediums stark beeinflußt wird, erhöht man die Wirksamkeit durch NaCl-Zusatz, welcher die relative Löslichkeit des Phenols in den Zellen vermehrt (**9**). In analoger Weise erhöht Seifenzusatz (ohne Gegenwart freien Alkalis) die Desinfektionskraft von Phenol sehr erheblich (**10**). Mehrfach wurde der Desinfektionswert substituierter Phenole vergleichend geprüft, wobei sich die Steigerung der Wirkung durch Methoxylierung, Halogenierung, Sulfonierung und Verminderung durch Einführung von Carboxylgruppen ergab. So wirkt Tetrabromorthokresol in 1 : 200000, Tetrabromorthodiphenol zu 1 : 640000 auf Diphtheriebacillen hemmend, während Phenol selbst einen Wirkungswert 1 : 800 besitzt (**11**). Von den isomeren Methylphenolen oder

---

1) Glycerin: E. Levy u. E. Krencker, Hyg. Rdsch., *18*, 323 (1908). — **2**) W. Burck, Botan. Ztg. (1901), *2*, 133. — **3**) S. Sawa, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *4*, 413 (1902). Thomson, Sitz.ber. Nat. Ges. Dorpat (1899), p. 307. — **4**) O. Loew, System d. Giftwirkungen, p. 101. — **5**) Ubaldi, Chem. Zentr. (1892), I. — **6**) Reynolds, Ber. Chem. Ges., *16*, 244 (1883). — **7**) Für Guanidin: H. Fühner, Zentr. Physiol., *20*, 838 (1906). — **8**) Fr. Ransom, Biochem. Journ., *6*, 151 (1912). — **9**) Vgl. H. Reichel, Biochem. Ztsch., *22*, 149, 177, 201 (1909). Küster u. Bojakowsky, Desinfektion, *5*, 193 (1912). — **10**) O. Heller, Arch. Hyg., *47*, III (1903). — **11**) H. Bechhold u. P. Ehrlich, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 173 (1906). H. Schneider, Ztsch. Hyg., *53*, 116 (1906). Rapp, Apotheker-Ztg., *22*, 643 (1907).

Kresolen wirkt p-Kresol am stärksten, m-Kresol am schwächsten (**1**). Auch von den Thymolen wirkt das p-Derivat am kräftigsten (**2**). Bei der stark eiweißfällenden Wirkung des Trinitrophenols (Pikrinsäure) erscheint es begreiflich, wenn Algen darin nach Bokorny (**3**) schon in 0,05%iger Lösung absterben; Sproßpilze erscheinen etwas weniger empfindlich. Die Naphthole wirken stark bactericid; auch hier erhöht Alkaligegenwart die Wirkung, und Halogenderivate sind viel wirksamer, so daß Tribromnaphthol Bacterien in Verdünnungen von 1 : 250 000 in wenigen Minuten tötet (**4**). Von den isomeren zweiwertigen Phenolen wirkt Pyrocatechol am stärksten, Resorcin am schwächsten; von den dreiwertigen Phenolen wirkt Pyrogallol besser als Phloroglucin. In Versuchen von Loew tötete 0,1 % Pyrocatechol Diatomeen und Infusorien schon nach wenigen Minuten, Fadenalgen nach einigen Stunden. Hydrochinon wirkte etwas langsamer, Resorcin hatte Fadenalgen und Diatomeen in der gleichen Verdünnung auch nach 18 Stunden nicht merklich geschädigt. In Harveys Versuchen an Chlamydomonas (**5**) ergab sich für Resorcin eine Proportionalität der Logarithmen von Konzentration und Tötungszeit. Nach True und Hunkel (**6**) kann man bis auf vereinzelte Fälle der elektrolytischen Dissoziation keine hervorragende Bedeutung für die Phenolwirkung zuschreiben. Ganz entschieden spielt das Wasserstoffion bei der toxischen Wirkung der Salicylsäure und Pikrinsäure eine Rolle, und auch bei den Kresolen und Mononitrophenolen ist die Ionisierung an der Giftwirkung beteiligt. Die leicht oxydablen Phenole wie Pyrocatechol, Hydrochinon scheinen toxischer zu sein als das H -Ion. Die Vermehrung der OH-Gruppen steigert die Phenolwirkung auf das Wurzelwachstum im ganzen weniger als Substitutionen (Nitrierung) oder Aufsteigen zu höheren Homologen. Der Einfluß der Isomerie ist bei den Oxybenzoesäuren sehr deutlich. Die starke Wirkung der Orthooxybenzoesäure oder Salicylsäure ist wohlbekannt. Die Meta- und Para-Oxybenzoesäure sind aber, wie Wehmer (**7**) für Hefe nachwies, erheblich weniger giftig, ja weniger als die Benzoesäure selbst. Bokorny (**8**) hat zahlreiche andere Belege für den Einfluß der Isomerie auf die physiologische Wirkung für Benzolderivate zusammengefaßt. Allgemeine Regeln haben sich jedoch bisher noch nicht herausgestellt (**9**). Im Anschlusse seien die von True und Hunkel ermittelten Grenzwerte für die Hemmung des Wachstums von Lupinenwurzeln durch Phenole angeführt.

Carbolsäure	$^1/_{400}$ Mol pro Liter	Pyrogallol, frische Lös.	$^1/_{1600}$ Mol pro Liter
Carbolsäure + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „	„ alte Lösung	$^1/_{6400}$ „ „ „
„ + 1 NaCl	$^1/_{400}$ „ „ „	Phloroglucin	$^1/_{400}$ „ „ „
„ + 2 NaCl	$^1/_{400}$ „ „ „	Orthokresol	$^1/_{800}$ „ „ „
„ + 3 NaCl	$^1/_{400}$—$^1/_{800}$ Mol p. L.	„ + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „
Pyrocatechol	$^1/_{800}$ Mol pro Liter	Metakresol	$^1/_{800}$ „ „ „
Resorcin	$^1/_{200}$ „ „ „	„ + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „	Parakresol	$^1/_{1600}$ „ „ „
„ + 2 NaOH	$^1/_{800}$ „ „ „	„ + 1 NaOH	$^1/_{1600}$ „ „ „
Hydrochinon	$^1/_{1600}$ „ „ „	Carvacrol	$^1/_{3200}$ „ „ „

---

1) H. Hammerl, Hyg. Rdsch., *9*, 1017 (1899). C. N. Mc Bryde, Chem. Zentr. (1907), *II*, 1435. H. Schneider, Arch. Hyg., *67*, 1 (1908). — **2**) Thymol: L. Lewin, Zentr. med. Wiss. (1875), Nr. 21. C. Guillaumin, Bull. Sci. Pharm., *17*, 373 (1910). E. W. Schmidt, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 412 (1910). — **3**) Bokorny, Chem.-Ztg., *20*, 963 (1896). — **4**) H. Bechhold, Ztsch. angewandt. Chem., *22*, 2033 (1909). H. Schneider, Ztsch. Hyg., *52*, 534 (1906). — **5**) H. W. Harvey, Ann. of Botan., *23*, 181 (1901). — **6**) R. H. True u. C. G. Hunkel, Botan. Zentr., *76*, 289 (1898). — **7**) C. Wehmer, Chem.-Ztg. (1897), p. 73. — **8**) Bokorny, Pflüg. Arch., *64*, 306 (1896). — **9**) Th. Carnelley u. W. Frew, Journ. Chem. Soc., *57*, 636 (1890). Harvey, l. c.

Stoff	Konzentration
Carvacrol + 1 NaOH	$^1/_{3200}$ Mol pro Liter
Thymol	$^1/_{3200}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{3200}$ „ „ „
Orthonitrophenol	$^1/_{12500}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{3200}$ „ „ „
Paranitrophenol	1:6400 „ „ „
„ + 1 NaOH	1:6400 „ „ „
Trinitrophenol	1:3200 „ „ „
„ + 1 NaOH	1:800 „ „ „
Nitrobenzol	1:3200 Mol pro Liter
Anisol	1:400 „ „ „
Guajacol	1:800 „ „ „
Orcin	1:400 „ „ „
Salicylsäure	1:6400 „ „ „
Natriumsalicylat	1:100 bei 1:200 M. p. L.
Methylsalicylat	1:1600 Mol pro Liter

Reizwirkungen auf das Wachstum kommen auch dem Tannin und vielen Gerbstoffen zu, obgleich Tannin eine sehr gute Kohlenstoffquelle für Schimmelpilze darstellt, ebenso wie Gallussäure. Bacterien können schon durch 0,5 % Tannin stark gehemmt werden; Algen werden durch 1 % geschädigt, Kartoffeltriebe durch 0,5—2,5 % gehemmt (**1**). WEHMER (**2**) hebt hervor, daß das Wachstum von Merulius lacrimans durch 1 % Tannin gehemmt wird, woraus sich die Resistenz gerbstoffreicher Hölzer, wie Eichenholz, gegen den Hausschwamm erklären läßt. Anilinwasser (20 %ig) hemmt Bacterienwachstum (**3**), während Acetanilid nur wenig wirksam ist (**4**). Saccharin hat wachstumshemmende Wirkungen; es läßt zu 0,2 % noch Vermehrung der Essigbacterien zu und hemmt zu 1 % deren Wachstum, während für Penicillium die Grenzkonzentration höher liegt (**5**). Phenylpropiolsaures Natron wirkt zu 1 % stark bactericid (**6**). Cumarin und Vanillin hemmen das Wachstum von Weizenkeimlingen und diese Wirkung kann durch Oxydationswirkung von Bodenbestandteilen auf diese Stoffe aufgehoben werden (**7**). Chinon (Benzochinon) ist allgemein auch in starker Verdünnung sehr giftig (**8**). Maltol ist für Hefe schwach hemmend (**9**). Naphthalin, noch mehr α- und β-Naphthol, wirken auf Bacterien sehr stark ein; α-Naphthol hemmt noch zu $^1/_{10\,000}$ Milzbrandbacillen (**10**). Auch das naphtholsulfosaure Aluminium („Alumnol") hemmt Mikroben schon zu 0,01 % (**11**). Furfurol hemmt Hefe zu etwa 0,3 % Grenzwert (**12**). Die Dämpfe von Pyridin und seinen Homologen sind für Bacterien sehr giftig (**13**), und auch Chinolin (0,2 %ig) wirkt toxisch. Thallinsulfat hemmt zu 0,5 % (**14**). Kairin und Antipyrin entfalten beide starke Reizwirkungen auf das Wachstum.

Bei den Teerfarbstoffen tritt die enorme Adsorptionsfähigkeit zu den spezifischen chemischen Wirkungen der einzelnen Stoffe (Methylgrün, Methylviolett, Pyoctanin u. v. a.) in dem Maße verstärkend auf, daß schon Verdünnungen von 1 : 1 Million Liter in längerer Zeit töten können. Dabei hat man in der fortschreitenden Färbung der Zellen oft ein bequemes Mittel, um die tatsächliche Stoffaufnahme zu kontrollieren (**15**). Wie sehr die Adsorption hier in Betracht kommt, kann man dadurch zeigen, daß mehrwertige Ionen die Farbstofflösungen innerhalb be-

---

1) WALLICZEK, Zentr. Bakt., *15*, 891 (1894). G. ALBO, Nuov. Giorn. bot. Ital., *11* (1904). — **2**) C. WEHMER, Mycolog. Zentr., *1*, 138 (1912). — **3**) RIEDLIN, Diss. (München 1887). — **4**) LÉPINE, Just (1887), *I*, 380. — **5**) MACHELEIDT, Woch.schr. Brauerei, *15*, 365 (1898). — **6**) Y. KOZAI, Bull. Exp. Stat. Tokyo (1906), *1*, 1. — **7**) O. SCHREINER u. SKINNER, Botan. Gaz., *54*, 32 (1912). — **8**) T. FURUTA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *4*, 407 (1902). — **9**) WILL, Ztsch. ges. Brauwesen, *21*, 307 (1898). — **10**) BOUCHARD, Flügge, Mikroorganismen, *I*, 472. MAXIMOWITSCH, Compt. rend. (1888). — **11**) HEINTZ u. LIEBRECHT, Ber. Chem. Ges., *25*, 1158 (1892). — **12**) WILL, Ztsch. ges. Brauwesen, *25*, 33 (1902). — **13**) FALKENBERG, Just (1891), p. 449. — **14**) SCHULTZ, Zentr. med. Wiss. (1886), p. 113. — **15**) Vgl. TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., *110*, 174 (1905); Chem.-Ztg., *30*, 217 (1906); Zentr. Bakt. II, *35*, 191 (1912). Grundlegend war PFEFFER, Unters. Bot. Inst. Tübingen, *II*. Für Tiereier vgl. E. COOKE u. L. LOEB, Biochem. Ztsch., *20*, 167 (1909). S. G. KRIEGLER, Zentr. Bakt. I, *59*, 481 (1912). C. REVIS, Proceed. Roy. Soc., *85* B., 192.

stimmter Grenzen entgiften (1). Infolgedessen sind oberflächenaktive Farbstoffe sehr häufig, jedoch nicht immer von starker Wirkung; Zusatz von Natriumcarbonat verstärkt die Wirkung in manchen Fällen (2). Besonderes Interesse beanspruchen die von TAPPEINER (3) aufgefundenen „photodynamischen Wirkungen" der fluorescierenden Farbstoffe, welche die Eigentümlichkeit zeigen, daß sie sich nur im Lichte äußern und im Dunklen ausbleiben. Zweifellos handelt es sich um Wirkungen, welche den „sensibilisierenden Effekten" fluorescierender Farbstoffe anzureihen sind (4). Da ferner Gegenwart von Sauerstoff eine unentbehrliche Bedingung zum Zustandekommen der photodynamischen Wirkungen darstellt (5), so müssen Oxydationsprozesse bei diesen Effekten im Spiele sein. Protozoen (Paramaecium, Amoeba) sind zu solchen Versuchen geeigneter als Bacterien, Pilze oder Algen. Methylenblau, Eosin, Dichloranthracendisulfonsäure, anthrachinondisulfosaures Natron geben die Reaktion am stärksten, in Lösungen von 1 Mol : 2000—10000 l. Es ist unbedingt nötig, den Farbstoff der Kulturflüssigkeit zuzusetzen, und es tritt keine Wirkung ein, wenn das Licht nur eine Schicht des betreffenden Farbstoffes passiert (6). Hingegen ist, sobald gleichzeitig Farbstoff in der Kulturflüssigkeit vorhanden ist, die Lichtwirkung dieselbe, wenn man eine Schicht des Farbstoffes als Filter verwendet; Rubinglasfilter heben die Wirkung auf (7). Da Eosin bei Paramaecium die Wirkung äußerst rasch herbeiführt, so meint TAPPEINER (8), daß bei diesem Farbstoffe schon eine Aufnahme in die äußersten Plasmaschichten genüge; bei anderen Stoffen dauert die Sensibilisierung viel länger. Wenn zwei fluorescierende Farbstoffe gleichzeitig im Tierkörper ultravioletten Strahlen ausgesetzt werden, so können sich die Wirkungen entweder verstärken oder schwächen (9). Daß bei der kombinierten Wirkung mit Alkohol eine Verstärkung eintritt, wurde bereits erwähnt (10).

Die Terpene und andere in ätherischen Ölen der Pflanzen enthaltene Substanzen pflegen starke Reizwirkungen auf das Wachstum auszuüben. Terpentinöl hemmt schon zu $^{1}/_{75000}$ (KOCH), Terpentinhydrat zu 0,1 % nach BEHRING. 1 %ige Terpentinölemulsion hemmt stark. Aber auch Abietinsäure ist nach EFFRONT (11) sehr merklich auf Mikroben wirksam. Bezüglich der ätherischen Öle stellte COUPIN (12) Versuche an, indem er Weizenkeimlinge den Dämpfen dieser Stoffe aussetzte; sowohl Stimulationen als Hemmungen, als auch rasche letale Effekte wurden beobachtet. Nach KOBERT (13) dürfte bei der antiseptischen Wirkung ätherischer Öle jedoch die Wirkung der Terpene nicht im Vordergrunde stehen. Übrigens gehen bei

---

1) Vgl. J. SZÜCS, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 85 (1912). — 2) J. TRAUBE, Biochem. Ztsch., *42*, 496 (1912); Deutsch. med. Woch.schr. (1912), Nr. 31. H. TSCHERNORUTZKY, Biochem. Ztsch., *46*, 112 (1912). — 3) H. v. TAPPEINER, Zentr. Physiol. (1900), p. 162; München. med. Woch.schr. (1900), p. 5; (1904), p. 1096; Arch. klin. Med., *82*, 217 (1905); *86*, 466 (1906); Ebenda, p. 478. ASHER-SPIRO, Ergebnisse d. Physiol., *8*, 698 (1908). H. v. TAPPEINER u. A. JODLBAUER, Die sensibil. Wirkung fluoresc. Subst. (Leipzig 1907). TAPPEINER in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth. III, *2*, 1171 (1910). — 4) B. HANNES u. A. JODLBAUER, Biochem. Ztsch., *21*, 110 (1909). O. HANSSEN, Kgl. Akad. Kopenhagen (1908), p. 113. — 5) A. JODLBAUER u. v. TAPPEINER, Arch. klin. Med., *82*, 520 (1905). — 6) H. HUBER, Arch. Hyg., *54*, 52 (1905). — 7) E. METTLER, Ebenda, *53*, 2 (1905). — 8) H. v. TAPPEINER, Biochem. Ztsch., *12*, 290 (1908). — 9) A. PERUTZ, Wien. klin. Woch.schr. (1912), Nr. 2. — 10) J. SZÜCS u. B. KISCH, Ztsch. Biol., *58*, 558 (1912). — 11) J. EFFRONT, Compt. rend. (22. April 1903). — 12) H. COUPIN, Compt. rend., *151*, 1066 (1910); *152*, 529 (1911). — 13) K. KOBERT, Chem. Zentr. (1907), *I*, 419; (1907), *II*, 1257.

ätherischen Ölen die narkotische (hemmende) und die bactericide (letale) Wirkung durchaus nicht immer parallel (**1**). Auf die ältere Detailliteratur (vgl. 1. Auflage, II, 927) kann hier nicht eingegangen werden. Reizwirkungen von Kampfer, stimulierende Wirkungen auf die Keimung usw. sind schon seit geraumer Zeit bekannt (**2**). Senföl hemmt nach Koch Milzbrandbacillen bereits zu 1 : 330 000; auch Benzylsenföl ist sehr giftig (**3**).

Unter den basischen organischen Stoffen wirken sehr viele als Wachstumsreize, vor allem die Pflanzenalkaloide, aber auch die Salze mancher aromatischer Amine (Diphenylamin, Naphthylamin), welche nach Lutz (**4**) recht giftig sind und kein Wachstum gestatten. Die Giftwirkungen der natürlichen Pflanzenalkaloide können hier nur im allgemeinen behandelt werden, ohne auf die Spezialliteratur erschöpfend einzugehen. In der Eigenschaft bereits in hochgradiger Verdünnung binnen längerer Zeit zu wirken, verrät sich die ausgeprägte Adsorption dieser Stoffe durch die Zellsubstanzen. Wir werden es auch daher begreifen, wenn Gegenwart von Salzen, besonders mehrwertiger Metallionen die Alkaloidwirkung merklich herabsetzt (**5**). Andererseits läßt sich durch Beigabe von Natriumcarbonat die Alkaloidwirkung in der Regel steigern (**6**). Dabei kommt einmal eine Erhöhung der Oberflächenaktivität, dann aber auch die starke Lipoidlöslichkeit der freigemachten Basen in Betracht. Da man vielfach diese Adsorptionseinflüsse nicht beachtet hat, so divergieren die Angaben der Grenzwerte in der Literatur. Immerhin kann man sagen, daß Chinin, Strychnin auf Bacterien stark wirken, ebenso Atropin, weniger Morphin. Nach Ssadikow (**7**) vertragen Staphylocokken und Schimmelpilze 2% Strychnin, während andere gegen weniger als 0,5% nicht mehr resistent sind. Oft beobachtet man Verlust der Pigmentbildung und Hinderung der Gärwirkung. 1% essigsaures Strychnin tötet nach Loew Schimmelpilze noch nicht, in 1% Morphinchlorhydrat findet noch Wachstum statt; die Conidien keimen nicht mehr in 0,25% salzsaurem Chinin. Daher kann es vorkommen, daß in manchen Alkaloidlösungen noch kümmerliche Mycelflocken ausgebildet werden. Für Euglena und Phacus ist 0,05% Strychninsalz erst nach längerer Zeit schädlich (**8**). Cocain und Veratrin sind allgemein heftig wirksam. Auf Vorticellen wirkt Strychnin am stärksten, dann Veratrin, Atropin, Cocain, am wenigsten Morphin (**9**). Zu beachten bleibt, daß der Lipoidgehalt der Zellen bei Verabreichung der typisch fettlöslichen Alkaloide ebensowenig außer Einfluß bleiben kann, wie bei der Narkose, und eventuell dürften individuelle Differenzen zwischen Zellen einer Kultur durch derartige Verhältnisse zu verstehen sein (**10**). Säuregegenwart schwächt die Alkaloidwirkungen wohl allgemein ab, während Alkaligegenwart dieselben erhöht (**11**). Die Wirkungen des viel untersuchten Chinin (**12**) sind nach Tappeiner (**13**) an

---

1) R. Greinitz, Sitz.ber. Naturf. Ges. Rostock, *4* (1912). — **2**) R. Burgerstein, Zoolog. Botan. Ges. Wien (1884). Landw. Versuchsstat. (1881), p. 1. — **3**) Beijerinck, Zentr. Bakt. (1900), p. 72. — **4**) L. Lutz, Ann. Sci. Nat. (7), *1*, (1899). — **5**) M. v. Eisler u. L. v. Portheim, Biochem. Ztsch., *21*, 59 (1909). J. Szücs, Jahrb. wiss. Botan., *52* (1913). — **6**) H. Tschernorutzky, Biochem. Ztsch., *46*, 112 (1912). J. Traube, Ebenda, *42*, 470 (1912). — **7**) W. Ssadikow, Zentr. Bakt., *60*, 417 (1912). — **8**) Klebs, Organisation einiger Flagellatengruppen (1883), p. 59. G. Schwartz, Diss. (Erlangen 1897); Just (1897), *I*, 127. Bacterien: Ssadikow, Zentr. Bakt., *60*, 417 (1911). — **9**) G. Ostermann, Arch. di Fisiol., *1*, 1 (1903). — **10**) Prowazek, Arch. Protistenkunde, *18*, Nr. 3 (1910). — **11**) Prowazek, l. c. W. Wächter, Zentr. Bakt. II, *19*, 176 (1907). — **12**) Lit. Amöben: J. B. Thomas, Chem. Zentr. (1906), *I*, 863. Protisten: G. Anschütz, Zentr. Bakt., *54*, 43 (1910) — **13**) v. Tappeiner, Chem. Zentr. (1896), *I*, 709.

den Chinolinkern gebunden. Chinin erzeugt im Plasma oft netzartige Fällungen, lipoidartige Tröpfchenausscheidungen nicht näher festgestellter Art [MOLDOVAN (**1**)], welche nach BORESCH (**2**) durch Auswaschen mit Wasser wieder verschwinden können. Für höhere Pflanzen stellte schon KNOP (**3**) fest, daß auf Mais Chinin, Strychnin, Cocain am meisten toxisch sind, während Morphin relativ schwach einwirkt. Phanerogamenkeimlinge werden durch geeignet niedrige Alkaloiddosen in ihrem Wachstum stimuliert (**4**). Strychnin hemmt zu 0,1—0,2 %, Chinin tötet in der gleichen Dosis, Atropin u. a. sind in derselben Menge angewendet noch wenig wirksam (**5**). Das Protoplasma der Drosera-Tentakel wird nach DARWIN durch Nicotin und Strychnin (1 : 437) getötet, nicht aber durch Morphin, Colchicin, Curare. Das Nicotin scheint selbst auf die Keimung von Nicotianasamen (welche alkaloidfrei sind) eine gewisse verzögernde Wirkung zu entfalten, so daß Immunität gegen Nicotin hier nicht vorliegt. Ebenso ist Atropa nicht immun gegen Atropin, und Solanum tuberosum nicht gegen Solanin (**6**). Welche Stoffe, die von MOLISCH (**7**) beschriebenen Schädigungen von Pflanzen durch Tabakrauch veranlassen, ist noch nicht näher bestimmt worden. Bei Papaversamen wurde Keimungsbeschleunigung durch Opiumalkaloide gefunden. Bei den Opiumalkaloiden ist es von Interesse, daß reines Morphin für sich anders wirkt, als in Gesellschaft anderer Opiumbasen; Narcotin steigert stark, Papaverin nur wenig (**8**). Cocain wirkt nach ROTHERTS und meinen Erfahrungen auf Wurzelspitzen stark giftig ein, ohne daß Wirkungen zu beobachten wären, welche an die Anästhesierung tierischer Gewebe durch Cocainsalze erinnern würden. Deshalb sind die Berichte (**9**) über anästhesieartige Zustände bei der Behandlung thermonastischer Blüten von Crocus mit Cocain mit Vorsicht aufzunehmen. Berberin ist in 0,1 %iger Lösung auf Phanerogamen nur wenig wirksam (**10**). Die Alkaloidwirkungen lassen sich nach COUPIN (**11**) auch an Pollenschläuchen gut studieren.

Pikrotoxin fand LOEW für niedere Organismen nicht toxisch. Gegen das Glucosid Ericolin sollen Tuberkelbacillen auffallend resistent sein (**12**). Manche chemischen Reizwirkungen sind noch zu wenig bekannt, um hier gewürdigt zu werden. Dies gilt einmal von den immer wieder bestätigten Befunden, welche von wachstumhemmenden thermolabilen, aber nicht spezifischen Stoffen in Pilzkulturflüssigkeiten berichten (**13**); die wirksamen Stoffe sind hier noch nicht näher definiert worden. Sodann hat man wiederholt beobachtet, daß in gewissen Böden (Moorböden) adsorbierbare toxinartige Stoffe vorhanden sind, die das Pflanzenwachstum hemmen (**14**). Sogar

---

1) J. MOLDOVAN, Biochem. Ztsch., *47*, 421 (1912). — **2**) BORESCH, Unveröffentlichte Beobachtungen im hiesigen Institut. — **3**) KNOP, Landw. Versuchsstat., *7*, 463. MARCACCI, Ann. Chim. Farm. (1887). — **4**) H. B. SLADE, Amer. Journ. Pharm., *78*, 311 (1906). S. MORGULIS, Just (1909), *I*, 646. — **5**) CORDIER, Botan. Zentr., *111*, 261 (1907). Über angebl. Wirkung des Strychnins auf Kernteilungsvorgänge: H. P. KEMP, Ann. of Botan., *25*, 1069 (1911). — **6**) CH. CORNEVIN, Compt. rend., *113*, 274 (1891). DE TONI u. MACH, Influenza dalla nicotini (Parma 1893). Atropin: L. LUTZ, Ann. Sci. Nat. Bot. (8), *7*, 1 (1899). Solanin: J. SKINNER, The Plant World, *15*, 253 (1912). — **7**) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *120*, 1, 813 (1911); Zentr. Physiol. (1912), p. 110. TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *36*, 1050 (1912). — **8**) H. CAESAR, Biochem. Ztsch., *42*, 316 (1912). — **9**) F. TASSI, Just (1885), *I*, 27; (1886), p. 63. MACCHIATI, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *16*, 332 (1884). — **10**) M. MOSSE u. K. TAUTZ, Ztsch. klin. Med., *43*, III/IV (1901). — **11**) H. COUPIN, Compt. rend., *142*, 841 (1906). — **12**) F. W. TWORT, Proceed. Roy. Soc. Lond., *81*, B, 248 (1909). — **13**) O. LUTZ, Ann. Mycol. (1909), p. 91. J. TSURU, Wien. klin. Rdsch. (1909), Nr. 50. E. KÜSTER, Ber. Botan. Ges., *26*, 246 (1908). EIJKMAN, Zentr. Bakt. I, *37*, 436 (1904). — **14**) J. F. BREAZEALE, Botan. Gaz., *41*, 54 (1906). A. DACHNOWSKI, Ebenda, *46*, 130 (1908); *47*, 389 (1909).

Bacteriotoxine sollen durch Pflanzen aus dem Boden aufnehmbar sein (1). Endlich wäre auf die Reizwirkungen hinzuweisen, welche durch die Nähe der Wirtspflanze auf die Keimung der parasitischen Rhinanthaceen ausgeübt werden (2).

§ 9.

Chemische Reizerfolge auf die Form der Pflanze.

Chemische Reizwirkungen auf das Wachstum treten niemals für sich allein auf, sondern werden stets von chemischen Reizerfolgen auf die verschiedensten anderweitigen Lebenstätigkeiten begleitet. Unter diesen Reizwirkungen nehmen formative Erfolge eine der wichtigsten Stellen ein. Alle Gestaltungsverhältnisse im Pflanzenkörper werden von den verschiedenartigsten chemischen Reizerfolgen diktiert und beherrscht, und für die moderne Physiologie bildet es eine der wichtigsten Aufgaben, das Wechselspiel der äußeren Reize festzustellen, die Größe und Nachhaltigkeit der einzelnen Reizreaktionen und deren gegenseitige Beeinflussung im lebenden Organismus, welcher zu jeder Zeit seine Fähigkeiten auf die äußeren Reize mit Reaktionen zu antworten, in selbstregulatorischer Art ausnützt. Für die botanische Physiologie haben Sachs und Pfeffer in ihren bekannten Handbüchern die maßgebende Bedeutung dieser Prinzipien zuerst geltend gemacht; in der Tierphysiologie ist seit den Untersuchungen von C. Herbst, Uexküll, Roux, J. Loeb, Davenport und anderer Forscher (3) die Wichtigkeit der formativen Reizwirkungen in vollem Umfange klargestellt worden.

Auf die allgemeine Behandlung der formativen Reize kann hier nicht eingegangen werden; dies ist Sache der Reizphysiologie, auf deren Wichtigkeit für den Phytochemiker, welcher das Wesen des pflanzlichen Stoffwechsels von der richtigen Seite erfassen will, nicht eindringlich genug hingewiesen werden kann. Mit Sachs (4) können wir die formativen chemischen Reizerfolge als Chemomorphosen den Photomorphosen, Barymorphosen usw. an die Seite stellen. Wir werden uns darüber klar sein müssen, daß es sich in den Chemomorphosen nicht um einzelne Stücke des Werdeganges einer Pflanze handelt, sondern daß die ganze Entwicklung des Organismus von der Eizelle bis zum Tode einen ungeheuer mannigfaltig verlaufenden und komplizierten Komplex von Chemomorphosen darstellt, für die uns die einzeln zu beobachtenden formativen chemischen Reizerfolge nur leichter zu übersehende Studienbeispiele für verschiedene Lebensfunktionen liefern. Im gegenwärtigen Stande der Forschung vermißt man leider noch viel zu häufig die Anwendung exakter chemischer Methodik, was sich bei der Zusammenfassung des reichen empirischen Materials in Zukunft sehr fühlbar machen dürfte.

Die Bacterien werden hinsichtlich formativer chemischer Reizerfolge wohl noch näher zu prüfen sein, als es bisher geschehen ist. Vielleicht sind manche „Degenerations"- und „Involutionsformen" für die Physiologie interessanter als es gegenwärtig den Anschein hat. Erwähnt seien die auf-

---

1) Th. Kasparek, Verhandl. Ges. Naturf. (1907), II, *2*, 580. — 2) A. Sperlich, Ber. Botan. Ges., *26*, 574 (1908). — 3) C. Herbst, Biolog. Zentr., *15*, 721 (1895). Formative Reize in d. tier. Ontogenese (1901). J. v. Uexküll, Leitfaden i. d. Stud. d. exp. Biolog. d. Wassertiere (1905). H. Driesch in Ergebn. d. Physiol., *5*, 62 (1906). — 4) J. Sachs, Flora (1893), p. 217; (1904), p. 215.

fallenden Formänderungen von Bac. pestis u. a. durch Natriumchlorid (**1**), die von BEIJERINCK (**2**) in alternden Leuchtbacterienkulturen gefundenen Varianten, die Formveränderungen der Bacillen aus der Gruppe des Bac. mycoides bei wechselndem Nährsubstrat (**3**). Der Eintritt von Sporenbildung ist wohl ein durch Nahrungsmangel erfolgender chemischer Reizeffekt, welcher am besten der Encystierung niederer Lebewesen an die Seite zu stellen ist. Nach KLEBS trifft dies auch bezüglich der Sporenerzeugung der Myxomyceten zu.

Ein sehr reichhaltiges Material über formative chemische Reizerfolge haben die Pilze geliefert, in neuerer Zeit wesentlich an der Hand der Arbeiten von KLEBS und dessen Schülern.

Das älteste Beispiel von Chemomorphosen bei Pilzen ist die Entwicklung von Sproßmycel bei Mucorarten, welche bei submersem Wachstum in Zuckerlösung eintritt [1857, BAIL (**4**)]. Nach BREFELD (**5**) ist es bei Mucor racemosus ein gewisses Maß von Kohlensäurekonzentration im Substrate, welches den chemischen Reiz zur Bildung kugeliger Zellen und zur Sprossung abgibt. Für Mucor mucedo gibt BREFELD an, daß es in einem an Citronensäure reichen Nährmedium zur Bildung kugelig angeschwollener Zellen kommt. Bei den Hefearten selbst spielen, wie HANSEN (**6**) und KLEBS (**7**) nachgewiesen haben, unstreitig Übergänge von reichlicher Ernährung und üppigem Gedeihen der Zellen zu kärglicher Nahrungszufuhr bei der Sporenbildung eine wichtige Rolle, und es ist bekanntermaßen ein sehr erfolgreicher Weg, um Hefen zur Bildung von Sporen zu bewegen, dieselben plötzlich aus besten Ernährungsbedingungen in nahrungsarmes Substrat zu bringen, wie es in den zumeist angewendeten Gipsblöcken z. B. geboten wird. Doch ist dies nur ein wichtiger Faktor von vielen, und HANSEN selbst hat hervorgehoben, daß unter Umständen selbst wohlernährte, auf Nährgelatine wachsende Zellen an den Rändern der Vegetationen Sporenbildung eingehen können. Von hohem Interesse ist die Möglichkeit, durch gewisse Ernährungsverhältnisse Kulturen zu erhalten, welche erblich die Fähigkeit verloren haben, Sporen zu bilden („asporogene Rassen“). HANSEN (**8**) gelang es, dies bei verschiedenen Saccharomyceten zu erreichen; bei Saccharomycodes Ludwigii, einer ungemein leicht sporenbildenden Art, kann man durch Umzüchten in zuckerhaltiger Nährlösung wieder die Neigung zur Sporenbildung erwecken; bei anderen Arten ist dies jedoch nicht möglich. Übrigens wurden auch asporogene Rassen von Bacterien erhalten. Durch Kultur von Bac. anthracis auf Gelatine mit etwas HCl oder Rosolsäure erreichte BEHRING (**9**) dieses Resultat, während ROUX (**10**) dasselbe durch 8—20 Teile Carbolsäure auf 10 000 Nährlösung erzielte. Hier ist also die durch den chemischen Reiz erteilte Induktion inhärent geworden.

Die Conidienbildung scheint bei Pilzen durch chemische Reize häufig leichter gehemmt zu werden als das Wachstum, wodurch z. B. bei Aspergillus, Penicillium durch den Conidienmangel äußerlich sehr auffällige formative Wirkungen hervorgerufen werden. Dies konstatierte BEHRING (**11**) auch bei der Sporenbildung von Milzbrandbacillen. RICHARDS (**12**) erfuhr

---

1) T. MATZUSCHITA, Ztsch. Hyg., *35*, 495 (1901). — **2**) BEIJERINCK, Arch. Néerland (1901), p. 213. — **3**) G. A. NADSON u. ADAMOVIC, Zentr. Bakt., *30*, 247; *31*, 287 (1910). — **4**) BAIL, Über Hefe (1857), [Separ.]. — **5**) BREFELD, Flora (1873), p. 385. — **6**) E. CHR. HANSEN, Compt. rend. Laborat. Carlsberg (1883) u. *5*, 78 (1902). — **7**) G. KLEBS, Jahrb. wiss. Botan., *35*, 94 (1900). — **8**) E. HANSEN, Chem. Zentr. (1890), *I*, 910; Zentr. Bakt. II, *5*, 2 (1899). — **9**) BEHRING, Ztsch. Hyg., *7* (1889). — **10**) E. ROUX, Ann. Inst. Pasteur, *4* (1890). — **11**) BEHRING, Ztsch. Hyg., *6*, 127 (1889). — **12**) RICHARDS, Jahrb. wiss. Botan., *30*, 665 (1897).

bei seinen Untersuchungen über Wachstumsreize sehr häufig, wie leicht Aspergillus niger durch Schwermetallwirkung die Conidienbildung sistiert; WEHMER (1) gelangte bei Citromyces zu ähnlichen Erfahrungen. Nach YASUDA (2) wird bei Aspergillus durch steigende Konzentration der Nährlösung die Conidienbildung verzögert; die conidientragenden Hyphen bleiben kürzer, die Conidien selbst kleiner und werden später schwarz als sonst.

Bei Darreichung von Thiosulfat beobachtete RACIBORSKI (3) an Aspergillus außer dem Unterbleiben der Conidienbildung auffällige Anhäufung von Schwefeltropfen in den Hyphenenden. Formänderungen treten hier auch bei Darreichung von Chloroform, Jod und Jodverbindungen ein. Bei osmotisch wirksamen Stoffen hat man natürlich in allen Fällen die spezifischen Ionenwirkungen und Molekelwirkungen von den osmotischen Effekten streng zu sondern (4).

Die sog. Coremienbildungen erzielte W. WÄCHTER (5) bei Penicillium nur an bestimmten Formen, die aber unter fast allen Bedingungen Coremien bildeten.

SCHOSTAKOWITSCH (6) befaßte sich mit verschiedenen Rußtaupilzen. Dematium pullulans, welches sonst ein hefeartiges Sproßmycel bildet, bringt in stark konzentrierten Zuckerlösungen ein Fadenmycel hervor. Bei Cladosporium und Hormodendron erhält man bei submerser Kultur keine Conidien, während Fumago auch untergetaucht Conidien produziert, sobald die Nährlösung zuckerhaltig ist. Thamnidium elegans Lk., eine zierliche Mucorinee, vermag man nach BACHMANN (7) durch bestimmte chemische Reizerfolge zur Bildung resp. Unterdrückung bestimmter Sporangienformen zu bringen. Nährsubstrate von relativ hohem N-Gehalt und relativ geringem Kohlenhydrat- oder Fettgehalt erzeugen Pilzrasen, welche Endsporangien und Sporangiolen mit weniger Sporen besitzen. Sporangiolen mit vielen Sporen entstehen nur bei reichlicher Versorgung des Pilzes mit Kohlenhydrat oder Fett. An Mortierella polycephala hat DAUPHIN (8) gleichfalls den Einfluß der Kohlenhydratnahrung auf die Art der Sporangien kennen gelernt.

Auch die Ascusbildung von Morchella hängt von der Kohlenhydraternährung ab (9). Botrytis cinerea bildet in organischen Säuren langfädige Formen, in Alkohol kurze gedrängte Fäden, in Glycerin (1—10%ig) sehr kleine Conidien oder Gruppen von Conidien (10). Die Morphosen von Pestalozzia bei verschiedener Ernährung hat LEININGER (11) untersucht.

Basidiobolus ranarum ist nach RACIBORSKI (12) besonders reaktionsfähig gegen formative chemische Reize. Hier wurden in konzentrierten Nährlösungen mehr kugelige Zellen erzielt, in 10%igem Glycerin eigentümliche riesenzellenartige Bildungen und enorme Wandverdickungen. Letztere entstehen auch in verdünnteren Medien bei Darreichung mancher Ammoniaksalze oder Kohlenhydrate. In Traubenzucker + Salmiak oder Ammoniumsulfat waren sehr reichlich palmellaartige Bildungen zu beobachten. Bei Gegenwart von Fructose sind die Palmellaformationen nur spärlich.

---

1) WEHMER, Beitr. z. Kenntn. einheim. Pilze, *1*, 67 (1893). — 2) A. YASUDA, Bot. Mag. Tokyo, *13*, Nr. 149 (1899). — 3) M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Cracovie (Dez. 1905). — 4) J. BEAUVERIE, Rev. gén. Botan., *23*, 212 (1912), über Form- und Strukturänderungen durch osmotische Einflüsse. — 5) W. WÄCHTER, Jahrb. wiss. Botan., *48*, 521 (1910). — 6) W. SCHOSTAKOWITSCH, Flora, Erg.-Bd. (1895), p. 362. — 7) J. BACHMANN, Botan. Ztg. (1895), *1*, 107. — 8) J. DAUPHIN, Compt. rend., *139*, 482 (1904); Ebenda, *141*, 533 (1905). Über Mucorineen auch B. NAMYSLOWSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1910), B, p. 477. — 9) G. FROW, Compt. rend., *140*, 1187. MOLLIARD, Ebenda, p. 1146. RÉPIN, Ebenda, p. 1274 (1905). — 10) GY. DE ISTVÁNFFI, Ann. Inst. Ampélol. Hongr. Budapest, *3*, 183 (1905). — 11) H. LEININGER, Zentr. Bakt., *29*, 3 (1911). — 12) M. RACIBORSKI, Flora (1896), p. 110.

Bei Eurotium repens hängt nach KLEBS (1) die Bildung der Conidienträger sehr von der Quantität und Qualität bestimmter Nährstoffe ab, besonders ist eine gewisse Zuckerkonzentration oder ein gewisser Kohlenhydratreichtum des Substrates erforderlich. Man kann aber die Schwelle der Konzentration auch durch Zusatz mancher Salze (KNO_3, $NaNO_3$, NaCl) herabdrücken, so daß der Pilz bereits in verdünnteren Zuckerlösungen reichlich fruktifiziert. Die Meinung von KLEBS geht dahin, daß es sich hier um osmotische Reizwirkungen der erwähnten Salze handelt. Die Perithecienbildung ist an reichlichere Ernährung geknüpft als die Conidienbildung. Die meisten Perithecien erscheinen in 20%igem Traubenzucker. Mucor racemosus zeigt nach KLEBS (l. c. p. 492) bezüglich der Gestaltung seiner Sporangienträger deutlichen Einfluß der Konzentration der Zuckerlösung; die Verzweigung der Fruchtträger ist in verdünnteren Lösungen rispig, in konzentrierteren doldig-traubig. Die Dicke der Mycelfäden variiert ebenfalls mit der Beschaffenheit der Nährlösung. In 3%iger Citronensäure (besonders bei Zutat von etwas Pflaumensaft) entstehen aus den Sporen blasenförmige Riesenzellen. Auch die Bildung der Gemmen und Chlamydosporen wird außer durch die Temperatur durch Qualität und Quantität der Nährstoffe beeinflußt. SCHOSTAKOWITSCH (2) sah, daß Mucor proliferus auf gekochtem Pflaumenfleische kultiviert, niedrige, im Aussehen der Sporangienträger sehr an Pilobolus erinnernde Vegetationen bildet; auf 3.% Asparagin + 10 % Glycerin + 1 % Mineralsalzen bleiben die Rasen niedrig und die Sporen keimen schon innerhalb des Sporangiums aus.

Sehr instruktiv sind die Ermittelungen von KLEBS (3) über die chemischen Reizerfolge auf Ausbildung von Sporangien und Zygoten bei Sporodinia grandis. Stickstoffreiche Substrate begünstigen die Sporangienbildung, während die Zygotenbildung besonders durch Zucker und Kohlenhydrate unterstützt wird, allerdings nicht in gleicher Weise, wie die nachstehenden Angaben zeigen:

Nur Sporangien auf: Arabinose, Rhamnose, Sorbit, Sorbose, Milchzucker, Raffinose, Inulin, Glykogen.

Zygotenbildung auf: Mannit, Dulcit, d-Glucose, Fructose, Galactose, Maltose, Rohrzucker, Dextrin.

Es können demnach stereoisomere Zucker und Hexite ganz verschieden wirken, wobei allerdings die allgemeine bessere Nährtauglichkeit der Wirkung auf Zygotenbildung ziemlich parallel zu gehen scheint. Überdies sind auch die optimalen Konzentrationen für die einzelnen Stoffe nicht gleich, und für Traubenzucker und Dulcit wurden die niedrigsten Optima (½—1 %) gefunden. Ferner wirken die Zygotenbildung begünstigenden Kohlenhydrate nicht im Vereine mit beliebigen Stickstoffquellen; so war Rohrzucker (3%ig) wohl mit 2%igem Asparagin, KNO_3, NH_4NO_3, Harnsäure wirksam, aber nicht mit Tyrosin, Leucin, Harnstoff, Kreatin u. a. Freie Säure im Überschuß, besonders wenn das Anion nicht als C-Quelle tauglich ist, hemmt die Zygotenbildung.

Bei Saprolegnia mixta zeigte KLEBS (4), wie die Zoosporenbildung als Reizeffekt bei plötzlicher Nahrungsentziehung auftritt; in stetig erneuerter Nährlösung bleibt das Mycel steril. Eiweißstoffe wirken hier sehr günstig auf das Mycelwachstum und gestatten dementsprechend erst in

---

1) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanzung b. einigen Algen u. Pilzen, p. 446 (1896). — 2) SCHOSTAKOWITSCH, Flora (1897), Erg.-Bd., p. 88. — 3) KLEBS, Jahrb. wiss. Botan., *32*, I (1898); Botan. Ztg. (1902). *2*, 177. Auch R. FALCK, Cohns Beitr. Biol., *8*, II, 213 (1901). — 4) KLEBS, Jahrb. wiss. Botan., *33*, IV (1899). Vgl. auch ebenda, *35*, I (1900).

sehr starker Verdünnung Zoosporenbildung. Analog wirkt Gelatine, und auch die Aminosäuren gestatten um so weniger Zoosporenbildung, je besser sie in ihrem Nähreffekte sind; die Zoosporenbildung erfolgt noch in 0,1%igem Glykokoll und 0,005%igem Leucin. In Kohlenhydratlösungen hört die Zoosporenbildung erst bei viel höheren Konzentrationen auf (5%ige Saccharose). Nach längerem Aufenthalte in guten Nährlösungen, wenn viele Stoffwechselendprodukte im Substrate angesammelt sind, oder schon bei kürzerem Aufenthalte in Flüssigkeiten von minder großem Nährwert (N-Armut) ist das Mycel nicht mehr so befähigt, mit Zoosporenbildung zu reagieren. Geringe Giftmengen schädigen die Zoosporenbildung früher als das Wachstum. Auch Oogonien bildet Saprolegnia bei beständiger Zufuhr frischer Nahrung nicht aus. In nahrungsarme Medien versetzt, schreitet jedoch ein kräftiges Mycel binnen wenigen Tagen zur Oogonienbildung. Am besten verwendet man zur Erzielung der Oogonien gute Nährlösungen in Konzentrationen, welche Zoosporenbildung nicht mehr gestatten. Besonders Phosphate reizen kräftig zur Oogonienbildung; ja Antheridien bilden sich in phosphatarmen Nährlösungen überhaupt nicht aus. Ausgezeichnete Antheridienproduktion wurde auf reinen Hämoglobinlösungen beobachtet. Gemmen erscheinen wesentlich durch starken Nahrungsmangel veranlaßt.

Achlya bildet nach Obel besonders auf festem organischen Substrate leicht Oogonien aus (**1**).

Über Pleomorphismus bei verschiedener Ernährung sind auch die Angaben von Waelsch (**2**) über Trichophyton zu vergleichen. Nähere Einsicht besteht in keinem der angeführten Fälle, und man muß sich vergegenwärtigen, daß möglicherweise die verschiedene Ernährungsweise erst den Anstoß zur Produktion derjenigen Stoffe und derjenigen Stoffquantitäten in der Zelle gibt, welche die eigentliche Reizursache für den formativen Erfolg abgibt. Mit der Kenntnis der Nahrung ist noch immer nicht die nähere Kenntnis der chemischen Reizursache gegeben.

Desgleichen liegen für die Algen bereits viele wichtige Erfahrungen über Chemomorphosen vor. Richter (**3**) sah bei der Kultur von Oscillaria Frölichii in Kochsalzlösung Abrundung der Zellen und Kugelbildungen, welche von der ursprünglichen Gallertscheide umhüllt blieben. Zygnemafäden werden in Salzkulturen viel dicker, Mougeotia zeigt oft unregelmäßige Ausstülpungen und Kniebildungen; Tetraspora explanata bildet größere Zellen unter teilweiser Aufgabe der Tetradenbildung, mit besonderen Gallerthüllen um jede Zelle; Stichococcus bildet in 4%igem NaCl vierzellige, an Rhaphidium erinnernde Verbände; Cladophora zeigt leistenartige Vorsprünge der Zellwand. Bei Spirogyra majuscula konstatierte Bokorny (**4**) unter verschiedenen Ernährungsbedingungen Variation der Gesamtform und Länge der Zellen, Lage und Breite der Chlorophyllbänder. In kalifreier Lösung zerfielen die Fäden in einzelne Zellen; Bittersalz rief verzweigte Fäden hervor. Die Zoosporenbildung von Vaucheria wird nach Klebs (**5**) bei Nahrungsmangel leichter sistiert als das Wachstum. In Mineralsalzlösung von 0,7% an wächst Vauch. repens gut, bildet jedoch keine Zoosporen; bei Vauch. clavata liegt die Grenze über 1,5%. Werden die Vaucheriarasen aus Wasser in Nährlösung von geeigneter Konzentration versetzt, so wird Zoosporenbildung angeregt. Bei Kultur in Zuckerlösung im Dunkeln erlischt allmählich die Neigung zur Zoosporenbildung. Das sonst unschädliche Kampferwasser

---

1) P. Obel, Ann. Mycol., *8*, 421 (1910). — **2**) L. Waelsch, Arch. Dermatol. u. Syphil., *37* (1896). — **3**) Richter, Flora (1892), p 4. — **4**) Th. Bokorny, Biol. Zentr., *12*, 321 (1892). — **5**) G. Klebs, Beding. d. Fortpfl. (1896).

verhindert die Zoosporenbildung; ebenso unterdrückt schwache Alkalescenz des Mediums (0,05 % K_2CO_3) die Zoosporenbildung, aber nicht das Wachstum. Auf die Bildung der Geschlechtsorgane von Vaucheria (Lichtzutritt ist hierbei in jedem Falle unerläßlich) wirken Zuckerlösungen förderlich: 4 % Saccharose, 2 % Trauben-, Invert- oder Malzzucker, 1 % Mannit oder Dulcit. Die Wirkung erlischt allmählich bei steigender Konzentration, so daß über 10 % Saccharose bereits wirkungslos ist. Inorganische Salze verzögern die Bildung der Geschlechtsorgane und fördern das vegetative Wachstum.

Über die Beeinflussung der Geschlechtsäste von Vaucheria durch die Ernährung hat DESROCHE (1) Angaben gemacht. Bei dem Studium der Änderung von Zellform und Art der Teilung bei Stigeoclonium durch Mineralsalze hat sich ein vorwiegender Einfluß der Kationen ergeben, während die Anionen keine besondere Wirkung haben (2).

Hydrodictyon utriculatum erzeugt sicher Zoosporen, wenn es in heller Beleuchtung in ½—1%iger Nährlösung kultiviert und sodann in Wasser versetzt wird. Zucker vermag hierbei die Lichtwirkung nicht allgemein zu ersetzen, doch wirkt Maltose stark auf die Zoosporenbildung. Gametenbildung läßt sich bei Netzen mit schwacher Neigung zur Zoosporenbildung, wie es im Sommer bei Freilandexemplaren oder in größeren Kulturgefäßen erzogenen Algen der Fall ist, durch hellen sonnigen Stand in relativ wenig Wasser erreichen. Verdünnte Rohrzuckerlösung fördert den Prozeß stark, Spirogyra bringt man zur Conjugation, wenn man sie in 2—4%iger Rohrzuckerlösung hell sonnig aufstellt. Nährsalze hemmen die Conjugationsneigung. Die Zygotenbildung läßt sich endlich durch Herabsetzung der Stickstoffversorgung herbeiführen (3). Einwirkung von Äther, Chloralhydrat veranlaßt bei Spirogyra abnorme Kernbildungen, aber keine Amitosen (4).

Bei Oedogonium konnte KLEBS feststellen, daß die einmal erregte Zoosporenbildung in Rohrzuckerlösung länger andauert als in Wasser. Die geschlechtliche Vermehrung wird durch organische Salze gehemmt. Nach FREUND (5) erhält man Zoosporenbildung nach längerer Kultur in destilliertem Wasser durch Übertragen in verdünnte Nährlösung, oder wenn nach Aufenthalt in KNOPscher Lösung NO_3 und PO_4 entzogen wird.

Bei Ulothrix bewirkt 2—4 % Saccharose längeres Andauern der Zoosporenbildung. Hormidium nitens zeigt bei Mangel an Nährsalzen Fadenzerfall; hierbei spielt Mangel an Kalk eine Rolle. Bei Conferva läßt sich die Zoosporenbildung stark durch Maltose und noch mehr durch Inulin befördern, wobei die Konzentration innerhalb weiter Grenzen keine Rolle spielt; hierbei ist Ausschluß des Lichtes erforderlich. Andere Zuckerarten wirken nur beim Übergang von Licht in Dunkel, und sind unwirksam bei anhaltend verdunkelten Conferven, z. B. Trauben-, Frucht-, Rohrzucker, Mannit u. a Gehemmt wird die Zoosporenbildung durch Glycerin, Glykogen, Harnstoff, Glykokoll, Asparagin u. a. Stoffe.

Bei Chlamydomonas ließ sich durch Mangel an Nährsalzen sicher Gametenbildung hervorrufen; andererseits wird die geschlechtliche Vermehrung schon durch 0,05%ige Nährsalzlösung gehemmt. Einfluß der Sauerstoffspannung soll nach KOLDERUP-ROSENVINGE (6) die Keimungsrichtung bei dem Fucaceenembryo bestimmen. Die Rhizoiden bilden sich auf der

---

1) P. DESROCHE, Soc. Biol., *68*, 998 (1910). — 2) B. E. LIVINGSTON, Bull. Torr. Bot. Cl., *32*, 1 (1905). — 3) W. BENECKE, Internat. Rev. Hydrobiol., *1* (1908). — 4) C. VAN WISSELINGH, Beihefte bot. Zentr., *24*, I, 133 (1908). — 5) H. FREUND, Flora, *98*, 41 (1908). — 6) L. KOLDERUP-ROSENVINGE, Just (1888), *I*, 100.

Seite der geringeren Sauerstofftension, der apikale Pol auf der gegenüberliegenden Seite.

Von formativen Reizerfolgen bei Moosen seien die Erfahrungen BENECKES (1) für Lunularia erwähnt. Im N-Hunger (weniger im PO_4-Hunger) bleiben die Sprosse kleiner, während sich die Rhizoiden mächtig verlängern. Die Keimung der Moos- (und Farn-)Sporen im Dunklen wird durch Darreichung von PO_4 und Eisen angeregt (2). Riccia fluitans besitzt auf reinem Wasser und auf N-freien Lösungen reichlich Rhizoiden, welche auf vollständigen Nährsalzlösungen nur ganz vereinzelt erscheinen. Für die Farne wurde der hochgradige Einfluß der Ernährung auf die Ausbildung der Geschlechtsorgane der Prothallien zuerst durch PRANTL (3) dargetan. Osmunda- und Ceratopteris-Sporen erzeugen auf destilliertem Wasser oder auf N-freien Lösungen nur ameristische, ausschließlich Antheridien tragende Prothallien, während auf der vollständigen Nährlösung meristische Prothallien mit beiderlei Geschlechtsorganen entstehen. Ameristische männliche Prothallien, auf vollständige Nährlösung gebracht, bilden nachträglich noch Archegonien aus. Sporen von Struthiopteris lassen in Bodenkultur monöcische und diöcische Prothallien entstehen. Weibliche Prothallien, in KNOPsche Lösung gebracht entwickeln sich nur monöcisch (4). Für Pterissporen ist Nitrat als Reizstoff der Keimung anzusehen.

Formative chemische Reizwirkungen sind auch von Phanerogamen in großer Zahl bekannt, wenn auch manche Vorkommnisse, wie die als „Galmeiveilchen“ beschriebene Form der Viola lutea [var. multicaulis (5)], kaum als chemische Reizerfolge gedeutet werden können, sondern anderweitigen formativ wirkenden Faktoren ihre Entstehung verdanken.

Durch inorganische Verbindungen erzeugte Chemomorphosen lassen sich namentlich an dem Wurzelsystem von Wasserkulturpflanzen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen leicht hervorrufen. Die Länge der Wurzelverzweigungen, die Dicke der Wurzeln, die Zahl der Wurzelhaare, der Gesamthabitus des Wurzelsystems ändern sehr leicht ab unter Darreichung von verschiedenen Salzmischungen, und es sind viele Angaben über diese formativen Erfolge in den Arbeiten von PETHYBRIDGE (6), GERNECK (7) zusammengestellt. Von besonderem Interesse ist die Überverlängerung der Wurzeln bei N-Mangel, welche als „Etiolement aus Stickstoffhunger“ bezeichnet wurde, und allen Forschern, die sich mit den biologischen Verhältnissen der Wurzeln befaßten, aufgefallen ist (8). Dies ist eine kombinierte Reizerscheinung, deren Vorbedingung N-Mangel ist, welche aber hinsichtlich ihrer näheren Ursachen noch nicht näher aufgehellt werden konnte. Ob sie in jeder N-freien Lösung auftreten muß, ist noch sehr die Frage. Aber auch die Sprosse und Blätter zeigen mannigfache Beeinflussungen durch die Art der Nährsalzmischung. Anatomische Veränderungen, wie Variabilität in Zahl und Wandverdickung der Bastfasern, Beschaffenheit des Holzteiles, Größe von Rindenparenchymzellen sind in den Studien von

---

1) W. BENECKE, Botan. Ztg. (1904), *1*, 30. — 2) A. LAAGE, Beihefte bot. Zentr., *21*, I, 76 (1907). — 3) K. PRANTL, Botan. Ztg. (1881), p. 753. — 4) E. WUIST, Botan. Gaz., *49*, 216 (1910). — 5) H. HOFFMANN, Botan. Ztg. (1875), p. 628. Untersuch. üb. Variation, p. 36 (1877). — 6) G. H. PETHYBRIDGE, Botan. Zentr., *87*, 235 (1901). — 7) R. GERNECK, Just bot. Jahresber. (1902), *II*, 301. Auch F. SCHWARZ, Ztsch. Forst- u. Jagdwesen (1892), p. 88. Wurzelbildung an isolierten Blättern von Cardamine unter dem Einflusse von verschiedenen Salzen: E. RIEHM, Chem. Zentr. (1905), *II*, 1735. — 8) Vgl. bes. NOLL, Sitz.ber. Niederrhein. Ges. Bonn (1901). PROBST, Diss. (Basel 1901). BENECKE, l. c., p. 38, wo ausführliche Literaturangaben zusammengestellt sind.

Dassonville (1) ausgiebig berücksichtigt. Zu den formativen chemischen Reizerfolgen gehören natürlich auch die auffälligen anatomischen Eigentümlichkeiten der an ihr salzreiches Substrat in der Lebensweise angepaßten Halophyten, über welche Lesage (2) besonders ausführlich berichtet hat.

Positive Ergebnisse hatten sodann die Versuche Molliards (3) über die Stachelbildung bei Ulex, welche durch Zuckerlösung ähnlich günstig beeinflußt wird wie durch Licht und Trockenheit. Für die Zellwandverdickungen im Halme der Gräser hat man besonders an den Faser- und Markzellen einen gewissen fördernden Einfluß von PO_4 gefunden, während reichlichere Zufuhr von Ca und N dünnere Zellwände erzeugt (4). Auch die Wandverdickung der Epidermiszellen ist zu beeinflussen (5). Versuche, die Knospenentwicklung von Holzpflanzen in der Reihenfolge durch chemische Reize zu ändern, hatten nur negativen Erfolg (6). Schließlich sei auf die Mesophyllwucherungen hingewiesen, welche an Acanthaceen-, Urticaceen- u. a. Blättern nach Sublimat- oder Kupfersalzbepinselungen entstehen, die aber kaum zu echten chemischen Reizerfolgen gehören dürften, da sie auch durch bloßen Wundeffekt entstehen (7).

Sodann gehört die als „Nanismus" bezeichnete kümmerliche Ausbildung von Pflanzen mit zu den chemischen formativen Erfolgen, da niemals die geringe Größe allein, sondern auch verschiedene Formabweichungen hierbei als Reizwirkungen mangelhafter Ernährung erscheinen (8).

Vielleicht laufen auch die von Lemström (9) durch elektrische Ströme erzielten Erfolge auf Wachstum und Organausbildung von Kulturpflanzen zum Teil auf chemische Reizung durch elektrolytische Produkte hinaus.

Interessante Untersuchungen über den Einfluß der mineralischen Ernährung auf die Ausbildung des Geschlechtes bei diöcischen Pflanzen verdanken wir Laurent (10). Allerdings waren positive Erfolge nur bei Spinacia erreichbar, während Cannabis und Mercurialis auf die Düngungsversuche nicht in bestimmter Richtung reagierten. Eine stickstoff- oder kalkhaltige Düngung erzeugte bei Spinat mehr männliche Pflanzen, während nach Darreichung von Kali oder Phosphat die weiblichen Pflanzen zahlreicher erschienen. Aber auch auf die Embryonen der gedüngten Pflanzen erstreckte sich die Beeinflussung, indem die Samen der mit N-Dünger versehenen Pflanzen mehr weibliche als männliche Individuen ergaben, und bei den mit K, PO_4 oder Ca versehenen Pflanzen das Gegenteil gefunden wurde. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß Spinacia keine diöcische Pflanze ist, sondern stets einige Zwitterblüten entwickelt; deswegen sind die direkten Erfolge der Düngungsversuche von Laurent kaum anders alswie als Unterdrückung der männlichen, bzw. weiblichen Geschlechtsorgane vieler Blüten aufzufassen, nicht aber als Erzeugung rein eingeschlechtlicher Individuen. Eine Modifikation des Geschlechtes bei typisch diöcischen Pflanzen durch chemische Reizerfolge zu erlangen, ist bis jetzt kaum gelungen (11).

Bei der gänzlich unzureichenden Kenntnis von der Natur des formativen Reizerfolges muß hier noch von einem näheren Eingehen auf die

---

1) Dassonville, Compt. rend., *125*, 794 (1897); *126*, 856 (1898); Rev. gén. Bot., *8*, 284 (1896); *10*, 109 (1898). — 2) Lesage, Rev. gén. Bot., *2*, 55 (1890). — 3) M. Molliard, Compt. rend., *145*, 880 (1907). — 4) J. Kissel, Diss. (Gießen 1906). — 5) L. Harter, Bull. U. S. Dept. Agricult. (1908). — 6) J. W. Harshberger, Botan. Zentr., *113*, 573 (1910). — 7) L. Marx, Österr. bot. Ztsch., *61*, 49 (1911). — 8) H. Möller, Landw. Jahrb., *13*, 167 (1884). Frank, Pflanzenkrankheiten, *1*, 271 (1895). — 9) S. Lemström, Elektrokultur (Berlin 1902). — 10) E. Laurent, Compt. rend., *137*, 689 (1903). — 11) Vgl. hierzu Pfeffer, Physiologie, 2. Aufl., *II*, 251 (1901).

Gallbildungen, Cecidien, anderweitige Deformationen durch parasitische Pilze usw. abgesehen werden. Die Annahme von BEIJERINCK (1), daß von dem Gallinsekt sezernierte Reizstoffe den Anlaß zu den oft so mächtigen Gewebswucherungen geben, welche seitens der Pflanze als Gallen um das abgelegte Ei herum gebildet werden, ist in der Tat sehr wahrscheinlich; doch ist es gänzlich unbekannt, welche Substanzen etwa in Frage kommen könnten. Für die biochemische Behandlung ist dieses Thema kaum reif, noch weniger die anderen durch mutualistische und feindliche Wechselwirkungen verschiedener Tiere und Pflanzen erzeugten formativen Reizerfolge, über welche die leitenden physiologischen Gesichtspunkte durch PFEFFER (2) ausführlich entwickelt worden sind.

§ 10.

Chemische Reizerfolge beim Befruchtungsvorgange.

Die großen Erfolge der morphologisch-histologischen Methodik auf dem Gebiete jener Vorgänge, welche sich bei der Vereinigung der männlichen und weiblichen Geschlechtszelle abspielen und die schließlich zur Entwicklung des Embryos als Produkt der Vereinigung führen, haben es mit sich gebracht, daß andere Untersuchungsmethoden bis in die neueste Zeit wenig in Aufnahme gekommen waren. Wie die Studien zahlreicher Forscher, ihnen voran HERTWIG und BOVERI auf zoologischem, STRASBURGER auf botanischem Gebiete gezeigt haben, bietet der Befruchtungsvorgang histologisch ein außerordentlich merkwürdiges und kompliziertes, in seinen wesentlichen Grundzügen sehr gleichförmig bei Tier und Pflanze wiederkehrendes Bild dar, in welchem die Zellkerne, deren Chromosomen, die dominierende Rolle spielen, so daß HERTWIG (3) die Stoffe der Chromosomen, die Nucleoproteide als das wichtigste Agens bei der Übertragung der erblichen Eigenschaften auf die Tochtergeneration ansprach. Doch zeigt die von BOVERI und STRASBURGER studierte wichtige Rolle der Centrosomen und des Kinoplasmas, daß der Befruchtungsprozeß nicht von einem einzigen Faktor allein abhängt, sondern daß er ein kompliziertes System von Reizphänomenen darstellt, von denen wir bisher den kleinsten Teil kennen.

Daß chemische Reizerfolge, ausgelöst durch Stoffe der Samenzellen, bei der Befruchtung in Frage kommen, konnte erst in jüngster Zeit durch exakte Forschungen näher belegt werden. Folgenreich war namentlich die Entdeckung, daß unbefruchtete Eizellen durch verschiedenartige chemische Reizungen zur parthenogenetischen Weiterentwicklung angeregt werden können. Während die Versuche von HERTWIG, MORGAN, HERBST und anderen Forschern (4) sich meist kleiner Giftmengen als Reizstoffe bedienten, jedoch hierbei eine parthenogenetische Entwicklung von Tiereiern nicht über die ersten Teilungsstadien hinaus erreichen

---

1) BEIJERINCK, Botan. Ztg. (1888), p. 20. — 2) PFEFFER, l. c., *II*, p. 209 ff. — 3) O. HERTWIG, Jenaische Ztsch. Naturwiss., *18*, 2 (1885). — 4) O. u. R. HERTWIG, Zelle u. Gewebe, *1*, 289. MORGAN, Arch. Entwickl.mech., *8*, 448 (1899). DEWITZ, Biol. Zentr., *7*, 93 (1887). K. HERBST, Mitteil. zoolog. Stat. Neapel, *16*, 445 (1905). A. P. MATHEWS, Amer. Journ. Physiol., *18*, 39, 89 (1907). Y. DELAGE, Compt. rend., *140*, 1275; *141*, 1201; *145*, 218, 448, 541, 735; *147*, 553; *148*, 453; *149*, 890. ZUNTZ, Zentr. Physiol., *22*, 710 (1908).

konnten, zeigte 1899 LOEB (1), wie man die Eier des Seeigels Arbacia bis zum Pluteusstadium zur parthenogenetischen Weiterentwicklung bringen kann, wenn man sie auf mehrere Stunden in eine $^{20}/_{8}$ m-Lösung von $MgCl_2$ in Seewasser legt. Da sich das $MgCl_2$ durch viele andere Stoffe von passender Konzentration (wobei die Ionisierung keine Rolle spielt) ersetzen läßt, so kann es sich nur um osmotische Reize durch das hypertonische Außenmedium handeln. Später ließ sich diese Methode noch dadurch verbessern, daß man den OH'-Gehalt des Seewassers beachtete und eine Vorbehandlung der Eier mit stark verdünnten Fettsäuren (Buttersäure) einschob. Letztere Behandlung ermöglicht eine sichere und normale Bildung der „Befruchtungsmembran“ an den Eiern. Aber auch Sauerstoffmangel, Behandlung mit Cyankalium oder mit artfremdem Serum vermag als Entwicklungsreiz zu dienen (2). Auf die Spekulationen LOEBS, welcher auf die Nucleinsynthese bei der Furchung und auf die intensiven Oxydationsprozesse im befruchteten Ei besonderes Gewicht legt, soll hier noch nicht eingegangen werden, weil sich bei pflanzlichen Objekten voraussichtlich differente Verhältnisse ergeben werden. Die botanische Forschung wird auch die natürlich vorkommenden Fälle der Neigung zur Parthenogenesis näher zu berücksichtigen haben. Bei manchen Saprolegnien kommen kaum jemals Oogonien zur Befruchtung, und sie entwickeln sich trotzdem regelmäßig und normal weiter. Aber selbst bei höheren Pflanzen hat sich durch neuere Forschungen Parthenogenesis häufiger ergeben, als man noch bis vor kurzem angenommen hatte. Eine Neigung zur Parthenogenesis unter bestimmten Lebensbedingungen liegt jedoch auch vor, wenn sich in Spirogyrafäden bei Einwirkung von Zucker- oder Salzlösungen Förderung von Parthenosporenbildung zeigt [KLEBS (3)]. In allen diesen Fällen mögen gewisse Hemmungen für die Entwicklung mehr oder weniger wegfallen, die sonst in den Fällen, wo natürliche Parthenogenesis nicht vorkommt, vorhanden sind. LOEB (4) hat die Ansicht geäußert, daß in den Fällen normal stattfindender Parthenogenesis der Reifungsprozeß selbst Stoffe produziert, welche analog den oben angeführten osmotischen und chemischen Reizursachen eine Weiterentwicklung der Eier ohne Befruchtung veranlassen. LOEB führte sodann den interessanten Nachweis, daß man den schon nach wenigen Stunden in Seewasser erfolgenden Tod unbefruchteter reifer Seesterneier aufhalten kann, wenn man den geringen Gehalt des Seewassers an OH-Ionen durch etwas Säurezusatz äquilibriert. Die Eier vollenden dann ihre normale Reifung, ohne daß sie getötet werden. LOEB meint deshalb, daß der normale Reifungsprozeß der Eier ein Vorgang ist, welcher zum Tode führt, wenn nicht die Befruchtung oder ein derselben analog wirkender Reiz diese Vorgänge paralysiert. Wenn unreife Eier auf geringe Mengen von H-Ionen mit Reifungseinstellung, reife Eier hingegen aber im Gegenteil mit parthenogenetischer Weiterentwicklung antworten, darf man daraus entnehmen, daß die Reizstimmung in verschiedenen Aus-

---

1) J. LOEB, Amer. Journ. Physiol., *3*, 434; *4*, 178, 423 (1901); Pflüg. Arch., *103*, 257 (1904); Studies in General Physiol. (Chicago 1905); Ztsch. physikal. Chem., *70*, II, 220 (1910); Zentr. Physiol., *21*, 130 (1907); Pflüg. Arch., *118*, 181 (1907); Ebenda, p. 572; Chem. Charakter des Befruchtungsvorganges (1908); Biochem. Ztsch., *1*, 183 (1906); *2*, 34 (1906); Chem. Entwicklungserreg. d. tier. Eies (Berlin 1909); Methodik in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth. III, *2*, 1179 (1910). — 2) LOEB, Pflüg. Arch., *122*, 196, 448 (1908); Arch. Entwickl.mech., *30*, 44 (1910); Pflüg. Arch., *113*, 487 (1906); *118*, 30 (1907). — 3) KLEBS, Beding. d. Fortpfl. (1896), p. 245. — 4) J. LOEB, Pflüg. Arch., *93*, 59 (1902).

bildungsstadien nicht gleich ist. Will man LOEBS obige Auffassung der natürlich stattfindenden Parthenogenesis aufrecht erhalten, so muß angenommen werden, daß die wirksamen Stoffe hier nur auf die reifen Eizellen einzuwirken vermögen. Wie jeder ontogenetische Entwicklungsprozeß, so ist auch die Ausbildung der Eizelle und ihre Entwicklung zum Embryo ein außerordentlich verwickeltes Wechselspiel zwischen reagierendem Organismus und äußeren Reizen, welches durch die variable Reaktionsfähigkeit des ersteren Aufhellungsversuchen große Schwierigkeiten entgegenstellt.

Das Gelingen künstlicher Parthenogenesis durch chemische Reize fordert natürlich auf, die Möglichkeit zu prüfen, ob nicht auch bei der natürlichen Befruchtung chemische Reizerfolge eine Rolle spielen. Schon 1785 hatte SPALLANZANI (**1**) beobachtet, daß eine Sperma enthaltende Wasserprobe nach starkem Schütteln verminderte Wirksamkeit zeigt. Über diesen großes historisches Interesse bietenden Versuch sagt SPALLANZANI: „J'ai pensé que peutêtre l'agitation faisoit sortir de l'eau les particules spermatiques volatilisées: mais, quoique la bouteille où l'on agite l'eau spermatisée soit bouchée hermétiquement, la vertu fécondante n'en est pas moins ôtée.“ In weiteren Versuchen stellte er fest, daß das spermahaltige Wasser, auf verschiedene Art filtriert, sehr an Wirksamkeit einbüßt, und durch mehrfache Papierlage filtriert, die Wirksamkeit ganz verliert. Es ist bekannt, wie in der Folge bei allen vielzelligen Tieren und Pflanzen die Existenz von Samenzellen als Träger der Befruchtung festgestellt worden ist, und wie das Befruchtungsproblem ausschließlich der Morphologie zufiel. Erst die Erfolge mit künstlicher Parthenogenesis wiesen wieder auf die Anstellung von Versuchen hin, welche entscheiden sollten, ob im Sperma chemische Befruchtungsreizstoffe vorkommen. In der Tat gelang es WINKLER (**2**) zu zeigen, daß Seeigelsperma an destilliertes Wasser Stoffe abgibt, welche die Eier zur Furchung anregen; die Wirksamkeit des Spermaextraktes wird durch Kochen, sowie durch 10—15%ige Kochsalzlösung aufgehoben.

Alsbald nahmen einzelne Forscher Enzyme im Sperma an, welche als Befruchtungsreize wirken; dahin gehört die wasserlösliche „Ovulase“ von PIÉRI (**3**) und die „Spermase“ von DUBOIS (**4**), welche auf die im Ei vorhandene „Ovulose“ einwirken sollten. Doch hat sich die Existenz dieser Befruchtungsenzyme nicht bestätigen lassen (**5**). Auch der von ROBERTSON (**6**) studierte Reizstoff aus Säugetierblut, welcher Membranbildung bei Seeigeleiern veranlaßt, hat seine ursprüngliche Benennung als „Oocytase“ aufgeben müssen und ist gewiß nicht enzymatischer Natur. Es muß demnach die von LOEB vertretene Meinung, daß katalytisch wirksame Stoffe des Spermas als Befruchtungsreiz mit in Betracht kommen, noch weiter geprüft werden. Der Magnesiagehalt von Samen und Eiern des Seeigels bietet nach DELAGE (**7**) keine Differenzen. Da nun nach MIESCHER und SCHMIEDEBERG (**8**) über 96% des Lachssperma aus nucleinsaurem Protamin besteht, so hat WINKLER in Er-

---

1) SPALLANZANI, Expérienc. pour serv. à l'histoire de la génération des animaux et des plantes (Génève 1785), p. 309. — **2**) H. WINKLER, Nachricht Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. (1900), II; Jahrb. wiss. Botan., *36*, 764 (1901). — **3**) J. B. PIÉRI, Arch. Zool. Expér. et Gén. (3), *7*, 29 (1899). — **4**) DUBOIS, Soc. Biol., *52*, 197 (1900). — **5**) W. J. GIES, Amer. Journ. Physiol., *6*, 53 (1901). A. PIZON, Compt. rend., *141*, 908 (1905). — **6**) BR. ROBERTSON, Journ. Biol. Chem., *11*, 339; *12*, 1, 163 (1912). — **7**) J. u. M. DELAGE, Compt. rend., *131*, 1227 (1901). — **8**) SCHMIEDEBERG in MIESCHER, Histochem. u. physiol. Arbeit, *2*, 386 (1897).

wägung gezogen, ob nicht die chemische Reizwirkung des Sperma auf solchen Stoffen beruht. LOEB sieht in der autokatalytischen Natur der Kernmaterialbildung die Ursache der Weiterentwicklung. Lange Zeit bevor die Identität der Hauptmasse der Chromosomen mit Nuclein ausgesprochen war (1), hatte bereits SACHS (2) 1882 die Ansicht verfochten, daß die Befruchtung auf Nucleinzufuhr zur Eizelle hinauslaufe. Später wurde jedoch die 1887 von HERTWIG (3) gemachte und von BOVERI (4) ausgebaute Beobachtung bedeutungsvoll, daß kernlose Fragmente der Eizelle durch Sperma zur Furchung angeregt werden können und völlig normale Embryonen liefern. Da nunmehr die Kernverschmelzung nicht mehr als zum Befruchtungseffekt unentbehrlich gelten konnte, nahm BOVERI an, daß das Centrosom der Spermazelle das leitende Agens bei der Weiterentwicklung darstellt. In Fällen von Parthenogenesis muß das Centrosom aber aus dem Cytoplasma der Eizelle neu entstehen und seine Funktion in analoger Weise antreten.

Für uns hier haben die Effekte der Vereinigung des Sperma mit kernlosen Eizellfragmenten, welche später noch von DELAGE (5) als „Merogonie", von RAWITZ (6) als „Ephebogenesis" beschrieben worden sind, jedenfalls die Bedeutung, daß Reaktionen zwischen männlichen Kernsubstanzen und weiblichen Kernsubstanzen zur Befruchtung nicht notwendig stattfinden müssen.

HERTWIG (7) gelang es sodann, zu zeigen, daß Vorbehandlung des Sperma mit Radiumstrahlen, Anilinfarben, Sublimat, Alkohol usw. die Spermatozoen zwar noch zur wirksamen Vereinigung mit der Eizelle befähigt, daß jedoch die weitere Embryonalentwicklung nicht ungestört verläuft. Verwandte Erfahrungen machte MAC CLENDON durch Anwendung osmotischer, chemischer und mechanischer Reize (8). Vielleicht wird es auf diesem Wege gelingen experimentell bis zu einem gewissen Grade die Prozesse bei der ersten Embryonalentwicklung zu analysieren.

Eine weitere wichtige Seite des so überaus interessanten Befruchtungsproblems ist die Spezifität der Spermawirkung auf die Eizelle derselben Art oder höchstens sehr nahe verwandter Species. Für die Tatsache, daß fremdes Sperma unwirksam ist, sind die schönen Untersuchungen von DUNGERN (9) von Bedeutung, welche feststellten, daß die Spermatozoen von Seeigelarten ihre Bewegungsfähigkeit sofort einbüßen, wenn man ihnen eine genügende Menge Seestern-Eisubstanz darreicht. Diese Gifte sind keine durch Hitze leicht zerstörbaren Stoffe; sie werden durch Stoffe des normalen Kaninchenserums wie Toxine durch Antitoxine gebunden und unwirksam gemacht. Man kann in der Tat denn auch hier und da nach Zusatz von Seeigelspermatozoen und Kaninchenserum zu Asteriaseiern an letzteren einige Zellteilungen wahrnehmen, ohne daß aber ein richtiger Bastardierungseffekt zutage treten würde. Das Asteriasgift ist übrigens auch im Hautschleim dieses Seesternes

---

1) KOSSEL, Arch. Anat. u. Physiol. (1893), p. 158. — 2) J. SACHS, Vorles. üb. Pflanzenphysiol., 1. Aufl., p. 943 (1882). — 3) O. u. R. HERTWIG, Jenaische Ztsch. Naturwiss., *20*, 120 (1887); Ebenda, p. 477. — 4) TH. BOVERI, Sitz.ber. Ges. Morph. Phys. München, *5*, 73 (1889). — 5) Y. DELAGE, Compt. rend., *127*, 528 (1898); Arch. Zool. Exp. (3), *7*, 383, 511 (1899). — 6) P. RAWITZ, Arch. Entwickl.-mech., *12*, 454 (1901). WINKLER, l. c. (1901), erzielte Merogonie bei Cystosira barbata: bisher der einzige Fall auf botanischem Gebiete. — 7) O. HERTWIG, Berlin. Ak. (1912), p. 554. O., G. u. P. HERTWIG, Arch. mikrosk. Anat., *77*, 97, 165, 301; *79*, 201 (1912). — 8) J. F. MAC CLENDON, Amer. Journ. Physiol., *29*, 289 (1912). — 9) E. v. DUNGERN, Ztsch. allgem. Physiol., *1*, 34 (1901).

enthalten. Nach v. DUNGERN enthalten die Seesterneier in ihrem Plasma aber auch Agglutinine, welche auf Seeigelspermatozoen wirken und auf das eigene Sperma wirkungslos sind; schließlich sollen in den Eiern Stoffe vorhanden sein, welche die Reaktionsfähigkeit der eigenen Spermatozoen etwas herabsetzen, so daß sie auf verschiedene Bewegungsreize nicht so stark reagieren wie fremdes Sperma: dadurch werden die eigenen Spermatozoen eher in die Lage versetzt, ohne Ablenkung auf die Eizelle zuzueilen, während die fremden leicht abgelenkt werden können. Nun ist aber die wirkliche Befruchtung von Seeigeleiern mit Seesternsperma experimentell tatsächlich möglich, wie durch LOEB (1) gezeigt wurde. LOEB stellte zunächst fest, daß Eier von Strongylocentrotus mit dem eigenen Samen nur dann künstlich befruchtet werden können, wenn eine geringe Konzentration von OH-Ionen geboten wird. Man nimmt Seewasser oder VAN 'T HOFFsche Lösung [100 Grammmolekel NaCl, 7,8 $MgCl_2$, 3,8 $MgSO_4$, 2,2 KCl, 2,0 $CaCl_2$ in der Konzentration von 0,5 Mol per Liter] mit 0,1—0,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-NaOH oder 0,4—2,0 ccm $^5/_8$ Mol $NaHCO_3$ auf 100 ccm Lösungsmittel. Steigert man aber die OH-Konzentration auf 0,3—0,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-NaOH, so sind die Eier gegen eigenes Sperma immun, lassen sich jedoch durch Asteriassperma erfolgreich befruchten. Die entstehenden Larven sind, ähnlich wie die parthenogenetisch gebildeten, kurzlebig und nicht widerstandsfähig. Die normale Befruchtung scheint demnach Bedingungen zur Erzielung erhöhter Resistenz zu schaffen. Übrigens haben Versuche von RONDEAU-LUZEAU (2) auch für unbefruchtete Froscheier ergeben, daß Veränderungen in der umgebenden Flüssigkeit auf dieselben weit energischer wirken, als auf befruchtete Eier. Unerläßlich für die Befruchtung fand LOEB die Kationen Ca und Na, von Anionen Cl und OH; die übrigen Bestandteile der VAN 'T HOFFschen Lösung kann man ohne Schaden weglassen. Auch HERTWIG konnte durch Radiumbestrahlung die Fähigkeit zur wirksamen Befruchtung artverschiedener Sexualzellen in manchen Fällen wesentlich erhöhen.

Wie man sieht, bietet die junge „Biochemie des Befruchtungsvorganges“ bereits eine Fülle anregender Probleme, welche uns ein viel besseres Verständnis der biologischen Bedeutung der Befruchtung zu verschaffen bestimmt sind, als es bisher durch die einseitige morphologische Bearbeitung geliefert werden konnte. Daß zur weiteren erfolgreichen Fragestellung aber morphologische und physiologisch-chemische Methodik Hand in Hand herangezogen werden müssen, halte ich allerdings für unerläßlich.

§ 11.

Chemische Reizerfolge in Form von Reaktionsbewegungen.

Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, eine eingehende Behandlung der chemischen Reizerfolge, die als Reaktionsbewegungen von Pflanzen zutage treten, nach dem Stande der modernen Physiologie zu liefern, da die chemische Methodik bisher nicht in allen Gebieten dieses reizphysiologischen Themas anwendbar war und sich eigentlich bisher darauf beschränkt hat, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Natur

1) J. LOEB, Pflüg. Arch., *99*, 323 (1903); Univ. Californ. Publ. Physiol., *1*, Nr. 11, p. 83 (1904); *2*, 83 (1905). Vgl. auch C. HERBST, Mitteil. zool. Stat. Neapel, *16*, 445 (1904). — 2) RONDEAU-LUZEAU, C. r. Soc. Biol., *53*, 433 (1901).

der Reizursache als chemischen Stoff und dem physiologischen Reaktionserfolg auszumitteln. Zum guten Teile bringt unsere Schilderung nur Hinweise über Dinge, welche experimenteller Bearbeitung bereits fähig sind, derselben aber leider noch völlig entbehren. Die durch chemische Faktoren bedingten Reizbewegungen sind hier nach ihrer äußeren Erscheinungsform zu gliedern, und wir werden dasjenige, was von Krümmungsbewegungen ohne Orientierung zur Reizursache (chemonastische Reizbewegungen), Krümmungsbewegungen, welche durch Längenwachstum in bestimmter Orientierung zur Reizquelle erfolgen (Chemotropismus), ferner dasjenige, was von Ortsveränderungen freibeweglicher Pflanzen durch chemische Reize (Chemotaxis) usw. zu sagen ist, in Einzeldarstellungen hier anzufügen haben.

1. Chemische Reizwirkungen an den Tentakeln der Droserablätter und andere chemische Reizerfolge bei Insectivoren. Bekanntlich werden die Einkrümmungsbewegungen der Fangorgane an den Blättern des Sonnentaues durch verschiedene Reizursachen in sehr gleichartiger äußerer Erscheinung ausgelöst, und es scheint, als ob die Krümmung, ähnlich wie es durch Fitting für Ranken gezeigt worden ist, durch Wachstumsvorgänge vermittelt wird. Darwin (Insectivorous Plants, 1875) hat zuerst sehr ausführlich bewiesen, wie verschiedene chemische Reize eine intensive Einkrümmung der Tentakel erzeugen. Er bewies auch, daß die Aufnahme oder Perception des Reizes im Köpfchen der Tentakel, ebenso wie bei mechanischer Reizung geschieht, und schied im übrigen scharf die chemische und die Kontaktreizbarkeit der Fangorgane. Die chemische Reizbarkeit ist außerordentlich groß und intensiv. Ein Milchtröpfchen bringt nach 45 Minuten die Einkrümmung hervor; von Ammoniaksalzen reichten außerordentlich geringe Mengen zur Erzielung des Reizeffektes hin, so daß ein Tröpfchen von Ammoniumphosphat von 3 Millionstel Milligramm Salzgehalt noch starke Wirkung auslöste. Die Empfindlichkeit gegen einige Ammoniumsalze bei verschiedener Applikation illustrieren nachstehende Versuchsergebnisse Darwins: Es waren wirksam in Milligramm:

	Ammonium-Carbonat	Ammonium-Nitrat	Ammonium-Phosphat
Auf die Drüsen der Scheibe gebracht, so daß die äußeren Tentakel indirekt beeinflußt wurden	0,0675	0,0270	0,0169
Einige Sekunden lang direkt den Drüsen äußerer Tentakel dargereicht	0,00445	0,0025	0,000423
Das Blatt eingetaucht und Zeit gelassen zur Absorption	0,00024	0,0000937	0,00000328
Die von einer Drüse absorbierte Menge, die zur Erzeugung der Aggregation in den Nachbarzellen hinreichte . . .	0,00048		

Größere Mengen von Ammoniumsalzen können schädlich wirken. Als wirksame Reizstoffe stellte Darwin (l. c., p. 156) außerdem folgende fest:

Na_2CO_3, $NaNO_3$, Na_2SO_4, NaH_2PO_4, Na-Citrat, -Oxalat, NaCl, NaJ, NaBr; Kaliumoxalat, Li_2CO_3, CsCl, $AgNO_3$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $AlCl_3$, $AuCl_3$, $SnCl_2$, Brechweinstein, As_2O_3, $FeCl_3$, CrO_3, $CuCl_2$, $NiCl_3$, $PtCl_4$.

Unwirksam waren: K_2CO_3, KNO_3, K_2SO_4, KH_2PO_4, K-Citrat, KCl, KBr, KJ, Li-Acetat, RbCl, Ca-Acetat, $Ca(NO_3)_2$, Mg-Acetat, $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, Baryt- und Strontiumsalze, $ZnCl_2$, $PbCl_2$, Alaun, $MnCl_3$, $CoCl_3$.

Da seit DARWINS Untersuchungen die chemische Reizbarkeit der Drosera überhaupt nicht mehr mit genügender Ausführlichkeit und Rücksicht auf die neuere Chemie studiert worden ist, so wäre es eine ebenso lohnende als wünschenswerte Aufgabe, diese Ergebnisse zu erweitern und kritisch zu prüfen. Von Interesse ist in DARWINS Angaben die Wirksamkeit des Na-Ions und die Unwirksamkeit des K-Ions. Ferner der Befund, daß die allermeisten Säuren stark verdünnt intensive Reizwirkungen ausüben, woraus eine Wirkung des H-Ions zu erschließen wäre. Doch fehlen hier überall Versuche mit äquivalenten Konzentrationen. Bei DARWIN sind aber auch etwa existierende hemmende Wirkungen nicht genügend berücksichtigt, und es wurde erst durch CORRENS (1) das (bereits DARWIN in den Tatsachen bekannt gewesene) Vermögen von Kalksalzen klar festgestellt, die chemische Reizbarkeit der Droseratentakel aufzuheben. Läßt man die Blätter in 0,1%igem Calciumnitrat einige Zeit liegen, so reagieren sie nicht mehr auf so starke Reizmittel, wie Ammoniumphosphat. Es wäre zu prüfen, ob mehrwertige Ionen allgemein diese Wirkung zeigen und ob nicht die Aufnahme des Ammoniumsalzes durch diese Ionen gehemmt wird. Narkotica wirken hemmend. In DARWINS Ergebnissen tritt ferner eine Reizwirkung vieler Metallgifte zutage. Einbiegung der Tentakel verursachen aber auch viele Alkaloidsalze, wie jene des Strychnin, Chinin, Nicotin; auch Curare war wirksam. Als unwirksam zeigte sich essigsaures Morphin, Atropin, Veratrin, Colchicin und auch Coffein. Digitalin wirkte als Reizstoff, ebenso Kampfer- und Kümmelölemulsion. Unwirksam waren Nelkenöl und Terpentinöl. Glycerin bewirkte Einkrümmung Die Bewegungen der Tentakel, welche auf Berührung mit festem Eiweiß hin erfolgen, sind sowohl durch mechanische Reizung wie durch chemische Ursachen bedingt; letztere kommen durch Entstehung peptischer Verdauungsprodukte unter dem Einflusse des Drüsenköpfchensekretes hinzu. In dem von MORREN (2) untersuchten Falle von Drosera pinnata Labill. scheint das Blatt ohne gleichzeitige chemische Reizung durch den Fremdkörper gegen rein mechanische Reizung überhaupt nicht zu reagieren. Dionaeablätter kann man nach den Erfahrungen DARWINS (l. c., p. 265) durch mäßig konzentrierte Zuckerlösung zum Zusammenklappen anregen. Übrigens ist hier die Reizbewegung nach bloß chemischer Reizung durch Absorption geeigneter Substanzen durch die Drüschen bedeutend träger, als die bekannte Reaktion, welche auf Berührung der Filamente hin erfolgt.

Über die chemischen Reizerfolge bei den Blättern von Drosophyllum lusitanicum hat nach DARWINS Untersuchungen besonders DEWÈVRE (3) eine Reihe weiterer Erfahrungen gesammelt.

2. Die chemonastischen Reizbewegungen der Ranken hat zuerst CORRENS (4) völlig außer Zweifel gerückt. Es handelt sich um Einkrümmungen in einer durch die Struktur und Symmetrie des Organs bestimmten Weise, gleichviel, ob der Reiz diffus oder auf irgend einer Flanke einwirkt. Bei Drosera fanden wir ganz analoge Reizerfolge. Bei den Ranken wird die Reizreaktion nach FITTINGS Feststellungen sicher durch Wachstumsvorgänge vermittelt.

Nach CORRENS lassen sich Ranken von Sicyos, Cyclanthera sehr gut mit verdünnter Jodlösung reizen, ohne daß Schädigung eintreten muß. Die Ranken empfinden noch eine Konzentration von 0,00155 % Jod. Wirksam

---

1) C. E. CORRENS, Botan. Ztg. (1896), *1*, 25. — 2) E. MORREN, Bull. Acad. Roy. Belg. (II), *40*, 10 (1875). — 3) A. DEWÈVRE, Ann. Sci. Nat. Bot. (8), *1*, 19 (1896). — 4) CORRENS, l. c., p. 14.

sind auch 2%ige Essigsäure, 20 Sekunden langes Verweilen in absolutem Alkohol, 1%ige arsenige Säure, Ammoniakdämpfe oder 10%iges Chloroformwasser. Von früheren Beobachtungen sei erwähnt, daß schon MOHL (**1**) bei Pisumranken geringe Einkrümmungen nach leichtem Bestreichen mit Salzsäure, Opiumlösung oder arseniger Säure beobachtete, und daß E. G. MÜLLER (**2**) Einrollung von Cucurbitaceenranken sah, wenn er die Organe in sehr verdünnte Lösungen von Essigsäure, Kalilauge oder Jod brachte.

3. Chemische Reizerfolge bei Mimosa sind besonders hinsichtlich der Starrezustände festgestellt, welche nach Einwirkung von Anästheticis oder nach Sauerstoffentziehung auftreten. Dies ist sehr ausführlich in den Handbüchern der Physiologie behandelt und braucht hier nur kurz erwähnt zu werden. KRUTITZKY (**3**) applizierte durch Einschnitte in die Blattkissen auch Cocainlösungen, und sah, daß die dem operierten Blattpolster benachbarten Fiedern ihre Reizempfindlichkeit gegen Kontakt verloren. Nähere kritische Analysen dieser Erscheinung wurden jedoch kaum geliefert.

Man kann die chemischen Reizerscheinungen bei Mimosa nach der von PFEFFER vorgeschlagenen Nomenklatur als „Chemonastie von Blättern" zusammenfassen. Hierher gehören auch die von WÄCHTER (**4**) und von MOLISCH (**5**) beschriebenen unter dem Einflusse von differenten gasförmigen und flüchtigen Stoffen auftretenden Einkrümmungsbewegungen an Blättern.

4. Chemotropismus ist die Bezeichnung für die (in der Regel durch Längenwachstumsprozesse vermittelten) Krümmungen, welche zu einer Orientierung des Organes zur Diffusionsrichtung des Reizstoffes führen. Diese Krümmungen können positiv chemotropisch sein, d. h. zum Hinwenden und Hinwachsen gegen den diffundierenden Stoff führen, oder als negativer Chemotropismus das Organ nach der Richtung der Konzentrationsabnahme lenken. Wie bei allen Tropismen handelt es sich um Unterschiedsempfindlichkeit und Wahrnehmung von Konzentrationsdifferenzen von einem bestimmten Minimum angefangen.

Auf den Chemotropismus von Pilzhyphen hat BÜSGEN (**6**) aufmerksam gemacht, als er darauf hinwies, daß beim Eindringen parasitischer Pilze in die Wirtspflanze chemische Reizung und Reizkrümmungen der Keimhyphen eine Rolle spielen dürften. Nach den experimentellen Studien von PFEFFER und MIYOSHI (**7**) kann man die chemische Anlockung der Pilzhyphen verfolgen, wenn man Blattstückchen unter der Luftpumpe mit Zuckerlösung injiciert und dann darauf Botrytis-Conidien zur Aussaat bringt. Die Keimhyphen wachsen dann sämtlich auf die Spaltöffnungen zu, welchen der osmotische Zuckerstrom entquillt. Anlockend wirken auch Ammoniumphosphat, Dextrin, Fleischextrakt, Lecithin, Asparagin, während alle Säuren und Alkalien, ferner Alkohol, Weinstein, $KClO_3$, KNO_3, KCl, NaCl, $Ca(NO_3)_2$, $MgSO_4$ repulsiv wirken. Bei der durch MIYOSHI näher studierten Durchbohrung dünner Häutchen durch Pilzhyphen spielt Chemotropismus als ein die Wachstumsrichtung anweisender Faktor eine wesentliche Rolle. Daß Anlockungswirkungen für Pilzhyphen in vielen anderen Fällen fehlen, scheint aus den Erfahrungen FULTONS (**8**) hervorzugehen, welcher nur

---

1) H. MOHL, Bau u. Winden d. Ranken (1827), p. 66. — **2**) E. G. O. MÜLLER, Cohns Beitr. Biol., *4*, 108. — **3**) P. KRUTITZKY, Script. Hort. Petropol., *II*, 1 (1887). — **4**) W. WÄCHTER, Ber. Botan. Ges., *23*, 379 (1905). — **5**) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak. (1911). — **6**) M. BÜSGEN, Botan. Ztg. (1893), *I*, 53. — **7**) W. PFEFFER, Ber. Kgl. Sächs. Ges. (1893). M. MIYOSHI, Botan. Ztg. (1894), *I*, 1; Jahrb. wiss. Botan., *28*, 269 (1895). — **8**) H. F. FULTON, Botan. Gaz., *41*, 81 (1906).

trophische Wachstumsbeeinflussung durch einseitig dargebotene Nährstoffe fand. Eine Anlockung von Keimhyphen (Mucorineen) durch Sauerstoff konstatierte LA GARDE (**1**) im hiesigen Laboratorium. Die Fruchtträger von Mucor, Phycomyces u. a. sind nach den übereinstimmenden Angaben verschiedener Beobachter (**2**) nicht chemotropisch reizbar.

Nachdem STRASBURGER (**3**) an die Wahrscheinlichkeit erinnert hatte, daß die Lenkung des Pollenschlauches in das Leitungsgewebe des Griffels durch chemische Reize bedingt werde, wiesen CORRENS (**4**) und MOLISCH (**5**) gleichzeitig nach, daß die Pollenschläuche wirklich chemotropisch reizbar sind. Die wirksamen Stoffe wurden später von MIYOSHI (**6**) näher definiert. Sehr gut wirkt 0,25—1,0%ige Rohrzuckerlösung, auch Traubenzucker und Dextrin, weniger gut Fructose und Lactose.

Von den chemotropischen Erscheinungen bei wachsenden Phanerogamenwurzeln kennt man die Anlockung und Repulsion durch verschiedene Gase am längsten. MOLISCH (**7**), welcher diese Tropismen zuerst genauer verfolgte, bezeichnete diese Krümmungen als Aerotropismus. Ohne weiteres läßt sich feststellen, daß sich Wurzeln in Wasser wachsend nach der Seite des größeren Sauerstoffgehaltes hinkrümmen, ebenso auch in sauerstoffarmer Luft nach jener Seite, von welcher ein Strom O-reicherer Luft auf die Wurzeln hindiffundiert. Die tatsächliche Existenz eines Wurzelaerotropismus kann auch nach neueren Feststellungen nicht bezweifelt werden (**8**) und die Versuche, diese Erscheinungen durch Hydrotropismus zu erklären, sind wohl als widerlegt zu bezeichnen (**9**). Repulsion wurde beobachtet, wenn einseitig eine genügende Konzentration von CO_2, Äther- oder Kampferdampf dargeboten wurde. Die Frage, ob Lösungen von Salzen oder Nichtelektrolyten imstande sind, chemotropische Krümmungen an Keimwurzeln hervorzurufen, bietet große experimentelle Schwierigkeiten, wie die Arbeiten von NEWCOMBE, LILIENFELD, SAMMET, CHOLODNY und PORODKO (**10**) gezeigt haben. Dem letztgenannten Autor zufolge sollen überhaupt nur die negativen Krümmungen sicher chemotroper Natur sein, und positiv chemotropische Krümmungen, wie sie von anderen Autoren angegeben wurden, anderweitige Ursachen haben. Da aber nach PORODKO alle als wirksam befundenen Stoffe eiweißfällend sind, so wäre die Grenze gegenüber dem Traumatropismus nur schwer abzustecken. Übrigens fehlen auch noch nähere Studien über relativen Wirkungswert von Mineralsalzen und deren Ionen, so daß die Frage des Wurzelchemotropismus in den meisten Dingen noch eine vollständig offene ist.

5. Chemotaxis. Die bekannten schönen Versuche ENGELMANNS über sauerstoffempfindliche Bacterien und deren Anlockung durch Luftbläschen oder O-produzierende Grünalgen haben zuerst erwiesen, daß man bei freischwimmend beweglichen Pflanzen durch gewisse chemische Reize ebenso auffallende Ansammlungen der reaktionsfähigen Organismen in bestimmten

1) R. LA GARDE, Zentr. Bakt. II, *31*, 24 (1911). — **2**) R. SAMMET, Jahrb. wiss. Botan., 41, 611 (1905). R. LA GARDE, l. c. — **3**) E. STRASBURGER, Jahrb. wiss. Botan., *17*, 92 (1886). — **4**) CORRENS, Ber. Botan. Ges., *7*, 265 (1889). — **5**) H. MOLISCH, Österr. botan. Ztsch., *39*, 120 (1889). Sitz.ber. Wien. Ak., *120*, I (Juli 1893); Botan. Ztg. (1893), *2*, 378. PFEFFER, Tübing. Unters., *2*, 656 (1888). — **6**) M. MIYOSHI, Botan. Ztg. (1894), *1*, 1; Flora (1894), p. 76. — **7**) H. MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *2*, 160 (1884); Wien. Ak., *90*, I, 194 (1884). — **8**) W. POLOWZOFF, Ber. Botan. Ges., *26*, 50 (1908). — **9**) E. BENNETT, Botan. Gaz., *37*, 241 (1904). — **10**) NEWCOMBE u. ANNA L. RHODES, Botan. Gaz., *37*, 23 (1904). M. LILIENFELD, Ber. Botan. Ges., *23*; Beihefte bot. Zentr., *19*, 131 (1905). R. SAMMET, Jahrb. wiss. Botan., *41*, 611 (1905). N. CHOLODNY, Verhandl. Nat. Ges. Kiew, *20*, 244. TH. PORODKO, Ber. Botan. Ges., *28*, 50 (1910); *30*, 16 (1912). Jahrb. wiss. Botan., *49*, 307 (1911).

Regionen des Mediums hervorrufen kann, wie es von der Lichtwirkung auf Algenschwärmsporen schon lange bekannt war.

Bald darauf konnte PFEFFER (1) in seiner fundamentalen Arbeit über die von ihm als Chemotaxis bezeichneten Erscheinungen beweisen, daß Richtungsbewegungen bei freibeweglichen niederen Pflanzen und Fortpflanzungszellen (Spermatozoiden) außerordentlich oft durch chemische Reize hervorgerufen werden, und für das Leben der Pflanze große Bedeutung besitzen. Dies zeigte besonders die berühmt gewordene Entdeckung PFEFFERs, daß die Samenfäden der Farne auf Äpfelsäure und deren Salze in sehr großer Verdünnung reagieren, wenn man das Reizmittel aus einer sehr feinen Capillare in das Wasser des mikroskopischen Präparates hineindiffundieren läßt; die Spermatozoiden der Laubmoose reagieren aber ausschließlich auf Rohrzucker. Es ist nun überaus wahrscheinlich, daß es gerade diese Stoffe sind, welche bei der Befruchtung der Archegonien die Anlockung der Samenfäden bewerkstelligen. Aber auch für verschiedene Protisten und Bacterien konnte PFEFFER alsbald in weiter Verbreitung die chemotaktische Reizbarkeit nachweisen. 1884 gelang es STAHL (2) zu zeigen, daß die Plasmodien von Myxomyceten ebenfalls chemotaktisch reizbar sind. Die Plasmodien fliehen Kochsalzlösung, Kaliumcarbonat, KNO_3, Zucker, Glycerin, und werden durch Loheextrakt angelockt. Wie PFEFFER, so konstatierte auch STAHL, daß dieselbe Substanz in differenten Konzentrationen attraktiv, sowie repulsiv wirken kann. An 0,25—2%ige Glucose gewöhnen sich die Plasmodien mit der Zeit, obwohl sie die Lösung anfangs fliehen. Das Fuligoplasmodium reagiert ferner auf Sauerstoff mit positiver Chemotaxis. FRANK (3) erbrachte den Nachweis, daß die Alge Chlamydomonas tingens durch verschiedene Stoffe, wie KNO_3, NH_4NO_3, CO_2, Fleischextrakt chemotaktisch angelockt wird.

PFEFFER hat ausführlich dargelegt, wie wir in chemotaktischen Reizreaktionen eine Wahrnehmung von Konzentrationsdifferenzen oberhalb eines bestimmten Minimums zu erblicken haben. Die kleinste Menge Äpfelsäure, auf welche in reinem Wasser schwimmende Farnsamenfäden noch durch Hinzueilen reagieren, ist eine Konzentration von 0,001%iger Äpfelsäure. Die absolute Menge des anziehenden Stoffes ist, da in dem Volumen der Glascapillare bei dieser Konzentration nur 1 Zweihundertmilliontel Milligramm Substanz gelöst ist, eine außerordentlich kleine, kommt aber bezüglich der geringen Körpergröße der chemotaktisch sensiblen Organismen noch immer ansehnlicher in Betracht, wie die Menge von Riechstoffen, welche das menschliche Geruchsorgan im Verhältnisse der menschlichen Körpergröße noch wahrnehmen kann. Aus den Untersuchungen von PFEFFER geht auf das deutlichste hervor, daß die in einer verdünnten Lösung von äpfelsaurem Salz schwimmenden Spermatozoiden eine konzentriertere Malatlösung in der Capillare dann zu unterscheiden beginnen, wenn die Konzentration in der Capillare beiläufig 30 mal so groß ist, wie die Konzentration in der umgebenden Flüssigkeit. Diese Konstanz der Unterschiedsschwelle gilt übrigens allgemein für alle chemotaktischen Organismen und alle wirksamen Substanzen. Die Analogie mit dem bekannten WEBERschen „psychophysischen Gesetze" für das Unterscheidungsvermögen der menschlichen Sinnesorgane ist vollkommen vorhanden und da die jeweils vorhandene Konzentration, um als höhere Konzentration wahrnehmbar zu werden,

---

1) W. PFEFFER, Ber. Botan. Ges., *1*, 524 (1883); Untersuch. botan. Inst. Tübingen, *1*, III, 363 (1884); Ebenda, *2*, 582 (1888). Methodisches: E. G. PRINGSHEIM, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *5*, II, 1263 (1911). — 2) E. STAHL, Botan. Ztg. (1884), p. 145. — 3) TH. FRANK, Botan. Ztg. (1904), *1*, 153.

immer auf den Betrag R + kR (wobei k für Äpfelsäure und Farnspermatozoiden 30 ist) steigen muß, so erhellt leicht, daß die Reizgröße in geometrischer Progression zunimmt, wenn die Reaktion in arithmetischer Progression ansteigt. Bezeichnet man die Reaktion (Empfindungsgröße) mit E, die zugehörige Reizstärke mit R, und die Reizschwelle, für welche E = 0 wird, mit s, so ist das Gesetz durch die Formel $E = C \cdot \log \frac{R}{s}$ wiedergegeben. Das WEBERsche Gesetz ist für die verschiedensten pflanzlichen Reizbewegungen in derselben Art gültig.

Wie es bei Reizbewegungen oft gefunden wird, so schlägt auch b e der Chemotaxis sehr häufig die positive Reaktion (Anlockung) bei einer gewissen kritischen Konzentration in die gegenteilige negative Reaktion (Abstoßung) um, und das obige Gesetz der Reaktionszunahme gilt daher nur innerhalb spezifisch bestimmter Grenzen. Für die Anlockung der Farnspermatozoiden durch Äpfelsäure liegt die kritische Konzentration nach PFEFFER (l. c. 1884, p. 386) etwa bei 5,0 % Natriummalat. Wie zu erwarten, ist dieser kritische Punkt für eine Substanz nicht bei allen chemotaktisch reizbaren Organismen gleich, und es wird z. B. Bacterium termo durch 2 % Natriummalat angezogen, Spirillum hingegen schon abgestoßen. Es läßt sich ferner gar nicht voraussagen, welcher Effekt bei vermischter Darreichung einer repulsiv wirkenden Substanz mit einem attraktiv wirkenden Stoff eintreten wird. Rohrzucker, 12 %, wirkt für sich allein schon stark abstoßend, auch noch nach Zusatz von 0,003 % Äpfelsäure, aber nicht mehr bei Anwesenheit von 0,01 % Äpfelsäure. Ferner ist bereits 1 % Salpeter imstande, neben 0,003 % Äpfelsäure kräftige Repulsion zu erzielen. Gibt man aber dem Farnsperma 0,5 % Äpfelsäure mit 15,5 % KNO_3, so überwiegt die Äpfelsäurewirkung so stark, daß die Samenfäden direkt in die Salpeterlösung hineinstürzen, woselbst sie natürlich sofort getötet werden. Besonders bekannt ist jener Versuch PFEFFERs geworden, in welchem die Samenfäden selbst durch einen Zusatz von 0,01 % Quecksilberchlorid oder Strychninnitrat zu 0,01 % Äpfelsäure nicht abgehalten wurden, sich in die tödlich wirkende Capillarflüssigkeit hineinlocken zu lassen. Für Reizung von Bacterien durch Fleischextrakt fand PFEFFER die Reizschwelle bei 0,04 %, die Unterschiedsempfindlichkeit bei der fünffachen Konzentration der Capillarflüssigkeit gegenüber der Außenflüssigkeit, und den kritischen Punkt bei 25 %; letztere Konzentration wirkt stärker repulsiv als die osmotisch kräftiger wirksame 20%ige Kalisalpeterlösung.

Für die Theorie der Chemotaxis ist ferner die Beobachtung von ROTHERT (**1**) sehr wichtig, daß man viele bewegliche Mikroben aus verschiedenen Verwandtschaftskreisen durch Äther- oder Chloroformlösungen in geeigneter Konzentration chemotaktisch anästhesieren kann, ohne ihre Beweglichkeit zu beeinträchtigen. Damit ist bewiesen, daß man chemotaktische Reizbarkeit und Geißelbewegung durch auswählende Beeinflussung experimentell trennen kann. Übrigens soll nach ROTHERT (**2**) 0,8 % Äther auf Bacillus amylobacter deutlich attraktiv wirken. Die chemotaktische Reizbarkeit muß ferner nicht in jedem Lebensstadium freibeweglicher Organismen gleich ausgebildet sein. ROTHERT konstatierte, daß die diplanetischen Zoosporen von Saprolegnia nur in ihrem zweiten Schwärmerstadium chemotaktisch reizbar sind.

---

1) W. ROTHERT, Jahrb. wiss. Botan., *39*, 1 (1903). — **2**) ROTHERT, Flora (1901), p. 381. Umkehrung der Phototaxis durch chemische Reize: J. LOEB, Biochem. Zentr., *3*, Ref. 1204 (1905). Umkehr der Flimmerbewegungen: G. H. PARKER, Amer· Journ. Phys., *13*, 1 (1905).

Aus den Untersuchungen von ROTHERT geht weiter hervor, daß die chemotaktischen Reizbewegungen durchaus nicht einheitlicher Natur sind. Es gibt einmal eine Beschleunigung oder Hemmung der Beweglichkeit durch Reizstoffe, ähnlich wie sie DUNGERN für die Beeinflussung des Seeigelspermas durch Eisubstanzen festgestellt hat. So werden Saprolegniazoosporen durch Phosphat mehr oder weniger schnell zur Ruhe gebracht. Man kann diese Art von Reizbarkeit als Chemokinesis von der Chemotaxis scheiden. Diejenigen Reizwirkungen, welche wirklich mit der Fortbewegung in Beziehung stehen, und die als tatsächliche Chemotaxis zu gelten haben, sind nun nach den scharfsinnigen Untersuchungen ROTHERTS ebenfalls nicht einheitlich. Es gibt Reizreaktionen, welche in einer verstärkten Drehung des Mikrobenkörpers bestehen: strophische Chemotaxis; und sodann Reizreaktionen, welche in einer plötzlichen Umkehr der Bewegungsrichtung nach Überschreitung einer bestimmten Konzentrationszone bestehen, also in einer Rückzugsbewegung: apobatische Chemotaxis.

Wie KNIEP (1) näher ausgeführt hat, steht weiter die Frage offen, wie es sich verhält, wenn zwei oder mehrere Substanzen mit gleicher Unterschiedsschwelle den Bacterien dargeboten werden. Man sollte erwarten, daß sich zwei solche Substanzen gegenseitig ebenso abstumpfen, wie es eine größere Dosis der einen Substanz allein tut. Dies ist jedoch in einer Reihe untersuchter Fälle sicher nicht vorhanden, und so ist es möglich, daß es verschiedene chemotaktische Sensibilitäten gibt, welche ohne sich zu stören, gleichzeitig funktionieren können, so wie es etwa mit menschlichen Geschmacksqualitäten der Fall ist.

Die chemotaktische Reizbarkeit von Pflanzenzellen ist qualitativ außerordentlich verschieden. Für die meisten saprophytischen Bacterien pflegt jeder gute Nährstoff anlockend zu wirken, während nach MIYOSHI (2) für Chromatium Weissii der Schwefelwasserstoff allein als wirksames Agens befunden wird. Ein von MOLISCH (3) geprüftes marines Chromatium reagierte hingegen gar nicht auf SH_2, wogegen Rhodospirillum giganteum und andere Formen sehr stark angelockt wurden. Ein anderes Schwefelbacterium, ein von LIDFORSS (4) beobachtetes großes Thiospirillum, benahm sich besonders abweichend von dem gewöhnlichen chemotaktischen Verhalten. Es wurde nicht nur durch SH_2 und Thiosulfat angelockt, sondern auch von Alkohol, Chloroform, Benzol, Phenol, Benzaldehyd, Aceton und Äthyläther, während Kohlenhydrate wirkungslos waren. Äthylenglykol wirkte ebenso wie Alkohol anlockend. Vielleicht gibt dieses Verhalten einen Fingerzeig für die Bedeutung einfach gebauter Kohlenstoffverbindungen für diese merkwürdige Mikrobe. Übrigens spielen auch Umstimmungen eine große Rolle. Bei Bacterien würde man selbst durch die besten Anlockungsmittel, wie Fleischextrakt, nur Repulsionen erzielen, wenn man nicht nach PFEFFERS Vorgang durch Einschließung einer Luftblase im unteren Teil des die Lösung enthaltenden Capillarröhrchens dafür Sorge tragen würde, daß die absorbierte Sauerstoffmenge stets hinreichend groß bleibt.

Von inorganischen Salzen wirken auf Bacterien im allgemeinen Kalisalze am besten anlockend, doch werden die empfindlichsten Organismen durch alle Neutral-Alkalisalze und Salze der alkalischen Erden mehr oder weniger angelockt, während minder reizbare Arten auf viele dieser Salze nicht merklich reagieren. $CaCl_2$ und $MgCl_2$ fand PFEFFER nur bei „Bact. termo“ attraktiv. Es sei erwähnt, daß das als „Termo“ bezeichnete Bac-

1) H. KNIEP, Jahrb. wiss. Botan., *43*, 215 (1906). — 2) M. MIYOSHI, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *10* (1897). — 3) H. MOLISCH, Die Purpurbacterien, 63, Jena (1907). — 4) B. LIDFORSS, Ber. botan. Ges., *30*, 262 (1912).

terium immer reichlich erhalten wird, wenn man eine abgekochte Erbse für 1—2 Tage in Leitungswasser legt und sodann Plattenkulturen anfertigt; dieselben sind dann reich an Kolonien von lebhaft beweglichen chemotaktisch stark reizbaren Mikroben aus der Proteusgruppe. Bei den Kalisalzen fand PFEFFER nicht allein das Kali (K-Ion) für die Wirkung entscheidend; denn von äquivalenten Mengen $KClO_3$ und KH_2PO_4 wirkt ersteres merklich schwächer, und auch KCl wirkt bei der gleichen Konzentration an Kali schwächer als KH_2PO_4 und K_3PO_4. Allerdings dürfte bei dem Phosphate die Wirkung der H- und OH-Ionen in noch näher zu bestimmender Weise eingreifen. Saure und alkalische Reaktion erzeugen schon in geringen Graden Repulsionswirkungen. Erwähnenswert ist die gute Reizwirkung der Rubidiumsalze. Für Trikaliumphosphat war der Schwellenwert bei verschiedenen Mikroben 0,001%. Konzentriertere Lösungen wirken auf Termo weniger ein als auf Spirillen und den Flagellaten Bodo saltans. Stark attraktiv wirken auf Bacterien Witte-Pepton und Albumosen aller Art mit und ohne Zuckerzusatz, Conglutin, schwächer Asparagin, 1% Leucin (auf Termo), Kreatin, Taurin, Sarkin, Carnin. Harnstoff kann indifferent sein, während er mit Zuckerzusatz, der für sich allein noch nicht zu wirken braucht (0,5 %), mäßig anlockende Eigenschaften gewinnt. Glycerin ist ohne Wirkung. Anlockend wirkt 5—8 % Rohrzucker; die untere Rohrzuckergrenze liegt bei Termo bei 1 %, für Spirillen höher. Ferner ist Traubenzucker und Dextrin wirksam, ebenso 5 % Ammoniumtartrat. 2 % Natriummalat lockte Termo an und stieß Spirillen ab. Attraktiv waren noch 0,1 % Kaliumlactat, 0,5 % Lecithin. Milchsaures Eisenoxydul 1 % oder 0,1 %, ferner 1 % Zinksulfat ließen eine Wirkung nicht erkennen. Indigkarmin, ebenso 1 % Anilinblau lockten Termo deutlich in die Capillare, Spirillen jedoch nicht. Trotz ihrer giftigen Eigenschaften sind Natriumsalicylat, Morphinsalze, ferner, wie schon erwähnt, Rb-Salze bemerkenswerterweise starke Anlockungsmittel. Phosphorsäure scheint für Bacterien keinen besonderen Reizwert zu haben. Für die Zoosporen von Saprolegnia jedoch hat sich in den Versuchen von STANGE (**1**) herausgestellt, daß freie Phosphorsäure und deren Salze die besten chemotaktischen Reizmittel sind, besonders das K-, NH_4- und das Na-Phosphat.

Die Myxamöben von Chondrioderma difforme und Fuligo varians werden durch die Salze organischer Säuren, Äpfelsäure, Milchsäure, Buttersäure, ferner das (Milchsäure enthaltende) Lohedekokt, auch Asparagin angelockt. Äthylalkohol wirkt repulsiv. KUSANO (**2**) fand, daß allgemein für die Schwärmsporen von Myxomyceten H-Ionen attraktiv und OH′-Ionen repulsiv wirken; gegen letztere sind diese Schwärmer sehr empfindlich. Bei der Chemotaxis der Zoosporen von Chytridium und Saprolegnia sind Eiweißstoffe und Nuclein nach FR. MÜLLER (**3**) sehr gut wirksam; freie Säuren und Alkalien wirken repulsiv. Hier ließ sich auch die Wirkung der Narkotica gut verfolgen; Zusatz von 0,5 Mol Äthylalkohol erzeugt Indifferenz gegen die genannten Reizstoffe.

Die Ionenwirkung bei der Chemotaxis von Flagellaten hat GARREY (**4**) über LOEBS Anregung näher studiert. Er brachte Kulturen von Chilomonas in eine flache Kammer und ließ aus einem kleinen Kanal der Wand die Lösung des zu untersuchenden Stoffes hineindiffundieren. Um die Einfluß-

1) STANGE, Botan. Ztg. (1890), p. 107. — **2**) S. KUSANO, Bot. Mag. Tokyo, *21*, 143 (1907); Journ. Coll. Agric. Tokyo, *2*, 1 (1909). — **3**) FR. MÜLLER, Jahrb. wiss. Botan., *49*, 421 (1911). — **4**) W. E. GARREY, Amer. Journ. Physiol., *3*, 6, 291 (1900). Für Paramaecium: J. O. W. BARRATT, Ztsch. allgem. Physiol., *5*, 73 (1905). T. B. ROBERTSON, Journ. Biol. Chem., 1, 185 (1906).

stelle entstand dann häufig ein von einem Infusorienringe umgebener heller Hof, woran die Wirksamkeit der Substanz erkannt wurde. Schon $^m/_{500}$ Alkalihydroxyd und Erdalkalihydroxyd rufen durch Repulsion diese Erscheinung hervor. Da bei dieser Konzentration fast nur dissozierte Moleküle vorhanden sind, kann es sich nur um eine Wirkung der Hydroxyl-Ionen handeln. Auch beim H-Ion tritt eine ähnliche Wirkung zutage: HCl, HNO_3, H_2SO_4 erregen die Hofbildung bei $^1/_{1000}$ Normallösung. Man kann daraus auch schließen, daß die repulsive Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions und OH'-Ions sich wie die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionen: 2 : 1 verhalten. Organische Säuren erwiesen sich bald mehr, bald weniger wirksam als ihrem Gehalt an H-Ionen bei der betreffenden Verdünnung entsprechen würde. Hier tritt offenbar die Anionenwirkung ein, so daß sich Chilomonas gegen sehr verdünnte Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure positiv chemotaktisch verhält. Die Halogensalze der Alkalien und der Erdalkalien haben relativ schwache Wirkungswerte. Alkalisalze besitzen ihre Grenze bei $^1/_{17}$ bis $^1/_{80}$ Normal, Erdalkalisalze aber bei $^1/_{75}$ bis $^1/_{215}$ Normal. Die Wirkung von Cl, Br, J verhält sich wie 2 : 3 : 5. Li und Na sind etwa gleich wirksam, K erheblich stärker. Die Wirkung von Mg, Ca, Ba, Sr verhält sich wie 3 : 5 : 5 : 7. Ca wirkt doppelt so stark wie K. Schwermetallsalze wirken schon bei $^1/_{1000}$ Normal. Hier summieren sich in manchen Fällen die Wirkungen der Metall-Ionen mit der H-Ionenwirkung.

Erwähnt sei, daß Frank (**1**) bei der grünen und farblosen Form von Euglena gracilis keine Differenzen bezüglich der anlockenden Stoffe konstatieren konnte.

Die chemotaktischen Erscheinungen bei Algen sind fast gar nicht untersucht. Für Chara konnte schon Pfeffer die Wahrscheinlichkeit einer chemotaktischen Reizbarkeit der Spermatozoiden finden; für die Fucaceen wird man wohl mit der gleichen Vermutung gleichfalls nicht fehl gehen. Die Anlockung der männlichen Sexualzellen durch den Eiapparat geschieht, wie man seit den Arbeiten von Pfeffer weiß, von den Moosen aufwärts, regelmäßig durch chemotaktische Reizbarkeit. Während die Spermatozoiden der Laubmoose, soweit bis jetzt bekannt, durch Rohrzucker attraktiv reizbar sind, reagieren nach Lidforss und Åkerman (**2**) die Spermatozoiden von Marchantia ausgesprochen auf verschiedene Eiweißkörper; aber auch $K^{\cdot}$, Rb , $Cs^{\cdot}$-Ionen wirkten bei Marchantiaspermatozoiden anlockend.

Pfeffer konnte schon in seinen ersten Versuchen über Chemotaxis zeigen, daß bei der Anlockung der Farnspermatozoiden die Äpfelsäure eine ganz ausgezeichnete Rolle spielt. Dies ist bei Pteridophyten überhaupt häufig der Fall, denn auch bei Equisetum werden nach Lidforss und Shibata (**3**) die Samenfäden stark durch Malate gereizt, und der letztgenannte Autor konstatierte ebenso für Salvinia, Isoëtes die Wirkung der Äpfelsäure (**4**). Interessanterweise werden die Salviniaspermatozoiden durch Maleinsäure angelockt, während die stereoisomere Fumarsäure nur auf Isoëtessamenfäden attraktiv wirkt. Equisetumspermatozoiden reagieren weder auf Fumar- noch auf Maleinsäure. Die Isoëtesspermatozoiden werden durch $H^{\cdot}$-Ionen von der Konzentration $^m/_{600}$ an repulsiv beeinflußt; auch Schwermetallionen, Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen wirken repulsiv. Mit $^1/_1$ m Äthylalkohol und $^m/_{20}$ Chloralhydrat kann man diese Samenfäden gegen Äpfel-

---

1) Th. Frank, Botan. Ztg. (1904), *1*, 153. — **2**) B. Lidforss, Jahrb. wiss. Botan., *41*, 65 (1904). A. Åkerman, Ztsch. Botan., *2*, 94 (1910). — **3**) B. Lidforss, Ber. Botan. Ges., *23*, 314 (1905). K. Shibata, Bot. Mag. Tokyo, *19*, 79 (1905). — **4**) K. Shibata, Bot. Mag. Tokyo, *19*, 39 (1905); Jahrb. wiss. Botan., *41*, 561 (1905); Ber. Botan. Ges., *22*, 478 (1904).

säure indifferent machen. Equisetumspermatozoiden werden nach SHIBATA (1) auch durch manche Alkaloidsalze angelockt.

Sehr wichtig ist die Entdeckung BRUCHMANNS (2), daß die Spermatozoiden von Lycopodium nur durch Citronensäure und keine andere organische Säure, auch nicht durch Äpfelsäure, angelockt werden.

Im Anschluß an die erwähnten Arbeiten von KNIEP über differente chemotaktische Sensibilitäten unterscheidet SHIBATA (3) bei den Pteridophytenspermatozoiden dreierlei Sensibilitäten: eine für die Anionen der Oxysäuren, ferner jene für Hydroxylionen, welche nur für die Isoëtessamenfäden konstatiert werden konnte, endlich jene für die Kationen der Alkaloide. Bei den Spermatozoiden der echten Farne ist nach VOEGLER (4) die Reizbarkeit gegen Äpfelsäure bei den einzelnen Arten annähernd gleich stark; am besten untersucht man gleich nach dem Ausschlüpfen aus den Antheridien bei 15—28° C. Maleinsäure, ferner 1 %iges monobrombernsteinsaures Natron erwiesen sich in zahlreichen Fällen als attraktiv, nicht aber Asparagin, Aminoäpfelsäure und Fumarsäure, auch nicht Äpfelsäurediäthylester. Da die letztere Substanz nur sehr geringe Ionisierung besitzt, so liegt es nahe, daran zu denken, daß das wirksame Agens überhaupt nur das Anion der Äpfelsäure ist (5). Bessere Vergleiche konnte BULLER (6) an den Samenfäden von Gymnogramme Martensii anstellen, welche nicht nur durch Äpfel- und Maleinsäure, sondern auch von Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure angelockt werden, ferner von H_3PO_4, KNO_3 und KCl. Hier ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß diese Stoffe Reizeffekte durch Ionenwirkung auslösen, und es scheint sich um die Anionen der erwähnten Säuren, aber auch von SO_4, PO_4, ferner um die Kationen $K^{\cdot}$ und $Rb^{\cdot}$ als wirksame Agentien zu handeln.

Bei den vielen chemotaktisch wirksamen Nichtelektrolyten, wie Zucker, Albumosen, Aminosäuren, Dextrin usw. kann es sich natürlich nur um eine Wirkung der Molekel selbst handeln. Hier wie bei konzentrierten Salzlösungen hat man die Chemotaxis scharf von osmotischen Wirkungen zu trennen. Schwimmen Bacterien aus einer osmotisch wirksameren Zuckerlösung, z. B. in verdünnten Fleischextrakt hinein, so ist dies nicht negative Osmotaxis, und die Reizreaktion ist nur durch die chemische Eigenart des anlockenden Stoffes ausgelöst worden. In anderen Fällen wird wiederum das Bestreben, eine osmotisch stärker wirksame Flüssigkeit zu fliehen, überwunden, durch den Zusatz eines intensiv chemotaktisch anlockenden Agens, wie es der PFEFFERsche Versuch mit 15 % KNO_3 und Fleischextrakt zeigt, welcher bereits oben erwähnt wurde. Die durch Konzentrationsdifferenzen erzeugten osmotaktischen Reizbewegungen hat uns besonders MASSART (7) näher kennen gelehrt. Osmotaktisch können natürlich nur solche Stoffe wirken, welche hinlänglich Zeit brauchen, um in das Innere der Zelle zu gelangen, nicht aber Substanzen, welche äußerst rasch die Plasmahaut passieren.

Bemerkt sei noch, daß die Spermatozoiden von Cycas bisher keine Resultate bezüglich chemotaktischer Reizbarkeit ergeben haben (8); ebenso weiß man nicht inwiefern der Übertritt der generativen Pollenschlauchkerne bei den Angiospermen durch chemotaktische Einflüsse bestimmt wird.

---

1) K. SHIBATA, Bot. Mag. Tokyo, *19*, 126 (1905). — 2) H. BRUCHMANN, Flora *99*, 193 (1909). — 3) K. SHIBATA, Jahrb. wiss. Botan., *49*, 1 (1911). — 4) C. VOEGLER, Botan. Ztg. (1891), p. 641. — 5) W. OSTWALD, Ztsch. physik. Chem., *13*, 378 (1894). — 6) R. BULLER, Ann. of Botan., *14*, 543 (1900). — 7) J. MASSART, Arch. Biol., *9*, 515 (1889); Bull. Soc. Roy. Belg. (3), *22*, 148 (1891). — 8) K. MIYAKÉ, Bot. Mag. Tokyo (1905).

Man muß sich natürlich auch die Frage vorlegen, ob nicht Zellkerne allgemein chemotaktisch reizbar sind, wofür in der Tat Anhaltspunkte vorhanden sind (**1**).

Selbstverständlich ist es möglich, daß chemotaktische Reizerfolge an gewissen Zellen und Organismen erst auftreten können, wenn durch die Gegenwart anderer an sich nicht chemotaktisch reizend wirkende Substanzen die Vorbedingung geschaffen wird (**2**); eventuell kann Chemotaxis auf diesem Wege gefördert werden. Indirekt wirken manche Substanzen als chemische Reizmittel bei anderen Tropismen mit, indem ihre Gegenwart z. B. heliotropische Reizbewegungen aus negativen in positive umwandelt. Solche Umstimmungen von Phototaxis hat in der Tat Loeb (**3**) bei Copepoden durch verdünnte Säuren und Salze feststellen können.

Inwieweit Galvanotropismus und Galvanotaxis als chemische Reizerfolge zu gelten haben, ist noch immer nicht entschieden. Für die als galvanotropische Reaktionen beschriebenen Krümmungen an Keimwurzeln scheint es mir aber in der Tat wahrscheinlich, daß wesentlich chemische Ionenwirkungen im Spiele sind. Ewart und Bayliss (**4**) neigen dazu, vor allem den $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen diese Wirkungen zuzuschreiben.

Bei den galvanotaktischen Erscheinungen an Protozoen und einzelligen Pflanzen sehen Loeb und Budgett (**5**) die Reizursache darin, daß an der Anodenseite der Zellen die OH'-Ionen einwirken und repulsiv die kathodische Ansammlung der Organismen erzeugen. Da angegeben wird (**6**), daß Volvox unter der Wirkung von Säuren, Alkalien, Salzen normal kathodisch wandert, hingegen anodisch, wenn vorher das Material einige Tage im Dunkeln aufbewahrt wurde, so ist die Frage, inwieweit Kataphorese, und inwieweit etwa chemotaktische Einflüsse ins Spiel kommen, nicht einfach zu entscheiden. Erstere ist nicht ohne weiteres auszuschließen, da Umladungen möglich sind (**7**).

Daß die chemotaktische Reaktionsfähigkeit für die verschiedensten Organismengruppen eine sehr hohe biologische Bedeutung besitzt, ist kaum zu bezweifeln, obwohl hier mancher Punkt strittig ist. Die Chemotaxis der Bacterien ist diesen Organismen beim Aufsuchen von Nahrungsstoffen gewiß von Nutzen. Man hat ihr aber auch im Leben parasitischer Mikroben eine Rolle zugeschrieben, und Hertwig (**8**) hat die Wirkung des Tuberkulin Koch als chemotaktische aufzufassen gesucht. Ob nun wirklich die Chemotaxis im Kampf der Leukocyten und anderer Körperzellen mit Bacterien die dominierende Rolle spielt, die ihr von manchen Seiten zugeteilt wurde, ist noch immer fraglich. Übrigens fand schon Pfeffer, daß nicht bei allen Bacterien die chemotaktische Reizbarkeit stark entwickelt ist, und Bacillus typhi, Vibrio cholerae asiaticae, sowie der Finkler-Priorsche Bacillus sind chemotaktisch anscheinend wenig empfindlich. Bei Paramaecium fand Jennings (**9**), daß die im natürlichen Medium angesammelten organischen

---

1) G. Ritter, Ztsch. Botan., *3*, 1 (1911). — **2**) Chemotaxis u. Kalkionen: H. J. Hamburger, Biochem. Ztsch., *26*, 66 (1910). — **3**) J. Loeb, Pflüg. Arch., *115*, 11 (1907); Ebenda, p. 564. G. Bohn, Soc. Biol., *71*, 587 (1911); Compt. rend., *141*, 1260 (1905). W. F. Ewald, Journ. Exp. Zool., *13*, 591 (1912). — **4**) A. J. Ewart u. J. S. Bayliss, Proceed. Roy. Soc., *77*, B., 63 (1905). Bayliss, Ann. of Botan., *21*, 387 (1907). Ferner A. B. Plowman, Amer. Journ. Sci., *18*, 145 (1904). — **5**) J. Loeb u. Budgett, Pflüg. Arch., *65* (1897). — **6**) O. P. Terry, Amer. Journ. Physiol., *15*, 235 (1906). — **7**) Galvanotaxis: B. Birukoff, Pflüg. Arch., *111*, III/IV (1905). F. W. Bancroft, Pflüg. Arch., *107*, 535 (1905). P. Statkewitsch, Ztsch. allgem. Physiol., *6*, 1 (1905). — **8**) O. Hertwig, Chem. Zentr. (1891), *II*, 667. R. Kluge, Zentr. Bakt., *10*, 661 (1891). — **9**) Jennings, Journ. of Physiol., *21*, 258 (1897); Amer. Journ. Physiol., *2*, 355 (1899).

Zerfallsprodukte auf diese Ciliaten ausgeprägt repulsiv wirken, was man ebenfalls als nützliche Erscheinung deuten kann; es scheint hierbei die alkalische Reaktion der Flüssigkeit wirksam zu sein. Getötete Infusorien besitzen nach SALOMONSON (1) auf andere Individuen und Species repulsive Wirkungen („Necrophobie“).

Seit den grundlegenden Beobachtungen von PFEFFER über die Befruchtung der Farnarchegonien hat man mit Recht der chemotaktischen Reizbarkeit der Spermatozoiden eine Rolle für das Zustandekommen des Einschwärmens der Samenfäden in den Archegoniumhals zugeschrieben, und auch für die Moose, wie für die Algen (Fucus) chemische Anlockungsmittel für die männlichen Geschlechtszellen angenommen. Allerdings ist es noch immer unbestimmt, wie groß die chemotaktische Wirkungssphäre der weiblichen Apparate ist, und ob tatsächlich die Direktion der Bewegung durch eine von der Eizelle ausgehende chemische Reizung modifiziert ist. Neuere Untersuchungen, z. B. jene von BULLER (2), haben hierin noch keine eindeutigen Resultate zu liefern vermocht, besonders hinsichtlich des Durchdringens der Hülle der Eizelle selbst durch die Spermazellen. Für Farne wird Ausscheidung eines äpfelsauren Neutralsalzes durch das Archegonium angenommen, für Laubmoose Sekretion von Rohrzucker; übrigens ist auf die Spermatozoiden von Sphagnum Rohrzucker ohne chemotaktische Wirkung. Was bei Fucuseiern als Lockmittel dient, läßt sich noch nicht angeben.

Chemotaxis soll nach einigen Angaben auch beim Conjugationsakte von Spirogyra mitspielen. OVERTON (3) beobachtete, daß Bact. termo von den Conjugationsfortsätzen angelockt wird. HABERLANDT (4) meint, daß gewisse Stoffe seitens des männlichen und des weiblichen Fortsatzes produziert werden. Der zuerst entstandene Fortsatz bestimmt den Entstehungsort des gegenüberliegenden.

Viertes Kapitel: Chemische Anpassungs- und Vererbungserscheinungen.

Da das Studium der Anpassungs- und Vererbungserscheinungen vor allem den Vergleich fertiger erreichter Zustände, ohne Rücksicht auf den zeitlichen Verlauf der dazu führenden Vorgänge, zu benützen hatte, werden wir es im historischen Entwicklungsgange der Kenntnisse auf diesem Gebiete begründet finden, wenn hier die Morphologie die führende Rolle bis auf den heutigen Tag beibehalten hat. Doch wird man auch auf diesem Gebiete der chemischen und physikalischen Forschung eine große Zukunft vorhersagen können, und wir dürfen unseren Abriß der allgemeinen Biochemie nicht schließen, ohne dieser wichtigen Gesichtspunkte zu gedenken, wenn auch die chemische Vererbungslehre bisher im höchsten Grade fragmentarisch bearbeitet worden ist.

Im Charakter der experimentellen Biologie liegt es, wenn wir nicht nur die endlichen Resultate berücksichtigen, sondern auch die einzelnen Phasen des zeitlichen Ablaufes aller jener Vorgänge messend verfolgen,

---

1) SALOMONSON, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 487. — 2) R. BULLER, l. c. u. Quart. Journ. Microsc. Sci., *46*, 145 (1902). — 3) C. E. OVERTON, Ber. Botan. Ges., *6*, 68 (1888). — 4) G. HABERLANDT, Sitz.ber. Wien. Ak. (1890), I, *99*, 390.

welche zu den Endresultaten führen. So hätte auch die chemische Vererbungslehre einmal den zeitlichen Verlauf, dann das Endergebnis der betreffenden Erscheinungen festzustellen. Was wir bisher wissen, betrifft nur die allgemeine Ansicht, daß die Hauptgesetze von Variation und Vererbung nicht nur die morphologischen Merkmale, sondern auch die chemischen Merkmale betreffen. Voraussichtlich werden sich alle Resultate der Vererbungslehre auf die chemischen Charaktere übertragen lassen.

Die Variationsformen sind bei chemischen und morphologischen Merkmalen unstreitig dieselben. de Vries (1) selbst hat gezeigt, daß der Rohrzuckergehalt der Zuckerrübe genau in derselben Art den Queteletschen Gesetzen folgt wie irgendein morphologisches Merkmal, z. B. Länge, Gewicht, Zahl von Organen. Man darf vermuten, daß dieses statistische Gesetz allgemein für die quantitativen Werte chemischer Endzustände bei einer großen Zahl von Individuen oder Organen der gleichen Art gilt: so für den Fettgehalt von reifen Sporen, Samen, Stärkegehalt von Samen, Blättern usw., wenn auch Untersuchungen auf diesem Gebiete noch relativ sehr spärlich vorliegen. Eine andere Frage ist aber die, ob unter genau gleichen äußeren Bedingungen die quantitativen und zeitlichen Verhältnisse des ganzen Reaktionsverlaufes stets den Gesetzen der individuellen Variation folgen. Hier kann man kaum voraussagen, welches Ergebnis experimentelle Arbeiten auf diesem Gebiete zeitigen werden. Gewiß wird es aber möglich sein, an sehr zahlreichen Objekten einer bestimmten Art unter genau gleichen Bedingungen, z. B. die quantitativen Verhältnisse der Sauerstoffatmung oder Kohlensäureassimilation festzustellen und die Mittelwertshäufigkeit für Reaktionsgröße und Reaktionsgeschwindigkeit zu eruieren.

Chemische Mutationen kommen zweifelsohne häufig vor und sind aus Gartenbau und Landwirtschaft wohl bekannt. Denn die zucker- oder stärkereichen Kulturrassen sind kaum anders als durch Mutation im Sinne de Vries entstanden. Wir wissen aber noch gar nicht, ob auch hinsichtlich Reaktionsgröße und Reaktionsgeschwindigkeit bei Lebensprozessen erbliche, als Mutationen zu bezeichnende Abänderungen vorkommen können. Vielleicht werden zunächst Beobachtungen an Mikroben und Pilzen hier zum gewünschten Ziele führen. Solche Mutanten werden z. B. wohl angenommen werden müssen, wenn bei einer Heferasse plötzlich Befähigung zu gewissen Gärungsvorgängen entsteht oder erlischt. Ebenso wird es hinsichtlich Farbstoffbildung und Verlust derselben sein.

Manche Farbenmutanten von Blüten werden kaum etwas anderes als chemische Mutationen bedeuten. Die Anthocyanfarbstoffe, welche bei Blütenfärbungen die hervorragendste Rolle spielen, dürften wie Miss Wheldale (2) zuerst vermutete, in sehr nahen Beziehungen zu Oxydationsenzymen stehen, von deren Wirkung auf Spaltungsprodukte glucosidischer Chromogene die Entstehung der Blütenfarbstoffe herzuleiten ist. Nach Keeble und Armstrong (3) kann man nun sehr deutlich feststellen, daß bei weißen Primula-Blüten die Peroxydasen entweder fehlen oder in ihrer Wirkung gehemmt sind, und ähnliches gilt auch von anderen Blüten mit un-

---

1) H. de Vries, Die Mutationstheorie, *1*, 36 (1901). — 2) M. Wheldale, Progress. Rei Botan., *3*, 457 (1910); Journ. of Genetics, *1*, 10 (1911). — 3) Fr. Keeble u. E. Fr. Armstrong, Proceed. Roy. Soc., *85*, B., 214, 460 (1912); Journ. of Genetics, *2*, 277 (1912). Keeble, Address to the Botan., Sect. of the Brit. Assoc. Adv. Sci. (Dundee 1912).

gefärbten oder blässeren Varianten. So dürfte es auch noch in Zukunft bei vielen Fällen gelingen, die äußerlich sichtbaren morphologischen Merkmale mit bestimmten biochemischen Vorgängen innig verknüpft zu zeigen.

Diese Forschungen enthalten aber auch die Ansätze zu weiteren interessanten Aufschlüssen auf dem Gebiete der chemischen Erblichkeitslehre, nämlich zur Untersuchung der Gültigkeit der MENDELschen Spaltungsregel für die chemischen Merkmale von Pflanzenindividuen. Die erwähnten Untersuchungen von KEEBLE haben unzweideutig ergeben, wie der ganze Komplex der Blütenfarbstoff- und Blütenoxydasenmerkmale streng der Bastardspaltungsregel folgt. Bei den an Primula sinensis vorgenommenen Kreuzungen war es namentlich interessant zu sehen, wie recessiv weiße Blüten starke Peroxydasereaktion ohne weiteres gaben, die dominierend weißen hingegen erst dann, als man durch CNH die Wirkung offenbar vorhandener Hemmungsstoffe beseitigt hatte. Man vermochte so die Unterschiede der weißen dominierenden und recessiven Rassen sehr einfach durch ein scharfes chemisches Merkmal zu zeigen. Mehrfach untersucht ist ferner die Erblichkeit chemischer Merkmale bei Mais, wo der Stärkegehalt und die Farbstoffe der Aleuronzellen gute Anhaltspunkte für die Feststellungen geben (**1**). Es müssen nach diesen Ergebnissen offenbar auch die chemischen stofflichen Merkmale durch die Chromosomen der Sexualkerne in der bekannten gesetzmäßigen Weise auf die Nachkommenschaft übertragen werden.

CORRENS (**2**) hat endlich die interessante Frage näher geprüft, ob die Selbststerilität mancher Blüten, wie jene von Cardamine pratensis mit chemischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Individuen („Individualstoffen"), wie sie öfters zur Erklärung der Selbststerilität vermutet wurden, zusammenhängt. Es stellte sich jedoch heraus, daß man für die Einzelindividuen höchstens charakteristische Stoffkombinationen annehmen könne, während die für die Selbststerilität in Betracht kommenden Hemmungsstoffe Eigentum von Liniendeszendenzen im Sinne JOHANNSENs sind.

Atavismus bei chemischen Merkmalen kennen wir wenigstens in Verbindung mit Atavismus morphologischer Charaktere. Man braucht bloß an die Rückschläge bei Obstarten auf die wilden Stammformen zu erinnern, ferner an Rückschläge bei Blütenfarben. Es wäre von nicht geringem Interesse isoliert atavistische Rückschläge bei chemischen Merkmalen zu finden.

Die letzte Art der Variation, die Beeinflussung durch äußere physikalische und chemische Reize, beurteilen wir gleichfalls in der Regel nur als morphologische, formative Variation, und benennen die Reizeffekte als „Morphosen". Man darf jedoch annehmen, daß gleichzeitig stets Beeinflussungen des Chemismus sich einstellen, die man als „Chemosen" den Morphosen an die Seite reihen darf. Doch dürften Chemosen auch für sich ohne formative Reizeffekte vorkommen, und die hier noch ganz fehlenden Experimentaluntersuchungen werden voraussichtlich eine große Zahl wichtiger Tatsachen zutage fördern.

Von Morphosen und Chemosen im strengen Sinn sprechen wir so lange als diese Reaktionserfolge nicht erblich sind. Die parallelen

---

1) E. M. EAST, The Amer. Naturalist, *46*, 363 (1912); Connecticut Agricult. Exp. Stat. Bull. (1912), Nr. 167. L. H. SMITH, Journ. Ind. and Engin. Chem., *4*, 524 (1912). R. PEARL u. BARTLETT, Ztsch. induct. Abstamm.lehre, *6*, 1 (1911). — **2**) E. C. CORRENS, Festschr. med. naturwiss. Ges. Münster (1912).

erblichen Erscheinungen fassen wir als „Anpassungen“ zusammen. Zweifellos hängen Morphosen und Chemosen genetisch mit formativen und chemischen Anpassungen zusammen. Auf dem Gebiete der formativen Reizerfolge führt eine lange Kette von Erscheinungen stufenweise von den vorübergehend induzierbaren Formveränderungen, die ebenso leicht wieder nach Aufhören der Reizursache verschwinden wie sie aufgetreten sind, zu den physiologisch irreversiblen Formänderungen hinüber, wie sie etwa einseitige Belichtung an den bilateralen Marchantia-Brutkörpern verursacht. Die chemischen Reizerfolge dürften sich wohl ganz analog verhalten. So hat sich ergeben (**1**), daß das gewöhnliche Penicillium crustaceum auf Holz kultiviert ein holzzerstörendes Enzym erzeugt, während ein solches Enzym nicht nachweisbar ist, wenn der Pilz auf gewöhnlichem Nährsubstrat wächst. Dieser Fall ist wohl nicht anders zu beurteilen als die Regulationen in der Produktion von Diastase, welche Schimmelpilze auf stärkehaltigem und stärkefreiem Substrate zeigen (vgl. p. 125), also als Mehrleistung bei Inanspruchnahme einer bestimmten gegebenen Funktion, nicht aber als neu auftretende Fähigkeit. Als solche Chemosen sind auch offenbar die zahlreichen von den Bacteriologen beschriebenen Fälle aufzufassen, in denen Bacterienstämme ursprünglich ein bestimmtes Gärungsvermögen nicht besitzen und dasselbe im Laufe einiger Zeit gewinnen, insbesonders für Milchzucker (**2**), ferner die Erscheinungen des Virulenzverlustes bei pathogenen Bacterien auf künstlichem Substrat und viele andere. Als „Mutationen“, wie sie öfters genannt wurden, sind natürlich solche Erscheinungen nicht zu bezeichnen. Die Existenz von bleibend induzierbaren Chemosen dürfte sich durch die anzustellenden Experimentaluntersuchungen zweifellos noch erhärten lassen.

Es besteht nun kaum ein logisches Hindernis in Gedanken eine Brücke zu schlagen von den „inhärenten Induktionen“ oder irreversiblen Morphosen bzw. Chemosen zu den erblichen Erscheinungen, die wir als Anpassungen bezeichnen. Denn der Unterschied zwischen beiden Erscheinungsgruppen ist nur in dem Umstande gegeben, daß die irreversiblen Induktionen sich innerhalb ein und derselben Generation von den ausgebildeten Geweben der Organe auf den neuen Zuwachs übertragen, während bei den erblichen Anpassungen die Übertragung durch die sich von der Muttergeneration abtrennenden Sexualzellen geschieht. In beiden Fällen müssen jedoch die Zellkerne als Überträger fungieren, ob sich nun eine Loslösung von Zellen in einem bestimmten Zeitpunkt einstellt oder nicht. In unserem Sinne ist es daher auch vollberechtigt mit Semon (**3**) die erworbenen Eigenschaften als irreversible Induktionen (Engramme) anzusehen, und es steht nichts im Wege, eine Erblichkeit solcher Eigenschaften denkbar erscheinen zu lassen. Wenn in einem Punkte Zurückhaltung geboten erscheint, so ist es bezüglich der Tragweite des Begriffes „Erwerben“. Bei näherer Prüfung der verschiedenen Einzelfälle, welche hier in Betracht kommen, tritt der Gedanke immer näher, ob sich nicht alle diese Erscheinungen als weitere Ausbildung bereits vorhandener, häufig latenter Eigenschaften auffassen lassen, so daß es nur auf Mehrleistungen, nicht aber auf Neuerwerbungen ankommt. Das Studium der Biochemie zeigt uns, daß die Zellen niedrigster

---

1) F. Czapek, Ber. Botan. Ges., *17*, 166 (1899). — **2**) Z. B. J. Klein, Ztsch. Hyg., *73*, 87 (1912). E. W. Walker, Proceed. Roy. Soc. Lond., *83*, B., 541 (1911). — **3**) R. Semon, Die Mneme als erhaltendes Prinzip, 2. Aufl. (Leipzig 1908).

Organisation alle Grunderscheinungen in sich bergen, welche der Chemismus der höchstentwickelten Lebewesen aufweist, und daß auf dem Wege der Evolution kaum etwas anderes geschieht, als daß vorhandene Anlagen weiter ausgebildet werden. Hier dürfte die Biochemie noch von grundlegender Bedeutung für die Hauptprobleme der Biologie werden. Wir schränken den Adaptationsbegriff dabei nicht auf die augenfällig zweckmäßigen Erscheinungen ein, sondern subsummieren sämtliche phylogenetisch auf Morphosen zurückführbare Arteigenschaften unter dem Begriffe der Anpassung. Daß im Wege der Selektion schließlich die zweckmäßigen Charaktere in den Vordergrund treten müssen, ist leicht verständlich. Die chemischen Adaptationen sind gegenüber den morphotischen allerdings bisher im Studium stark vernachlässigt worden, doch lassen sich Beispiele hierfür leicht finden. So müssen die Tropenpflanzen, welche bei Temperaturen von + 4 bis + 5° C den Kältetod erleiden, offenbar bestimmte Anpassungen in ihren Plamakolloiden vermissen lassen, welche die Pflanzen unserer Klimate besitzen. Während bei Tropenpflanzen Fette, deren Schmelzpunkt oberhalb 35° C liegt ungemein häufig vorkommen, fehlen unseren europäischen Gewächsen solche Fette ganz, und es treten Fette auf, welche einen sehr tief gelegenen Erstarrungspunkt haben.

Erblichkeitserscheinungen auf dem Gebiete chemischer Merkmale sind ebenso allgemein vorhanden, wie auf morphologischem Gebiete. Keine formativen Vererbungsvorgänge sind wohl ohne begleitende chemische Vererbungserscheinungen denkbar. Daß aber auch isoliert chemische Merkmale erblich sein können, beweist uns der erbliche Amygdalingehalt der bitteren Mandel, resp. der erbliche Mangel an diesem Glucosid bei der süßen Mandelvarietät. Alkaloid- und glucosidfreie Varietäten verschiedener Pflanzen sind auch noch anderweitig bekannt.

Jede Erblichkeitshypothese, welche einen genetischen Zusammenhang zwischen Adaptationen, irreversiblen und reversiblen Morphosen (Chemosen) annimmt, setzt voraus, daß die extreme sexuelle Vererbung von Generation zu Generation kein scharfer Begriff ist, sondern daß es Übergänge von der sexuellen Vererbung zur reversiblen Morphose geben muß. In der Tat ist das vielzitierte Beispiel von Bacillus prodigiosus, der bei höheren Temperaturen seine Pigmentbildung aufgibt und in gewöhnliche Zimmertemperatur zurückgebracht, nach einiger Zeit wieder Farbstoff bildet, dazu geeignet, um zu zeigen, wie sich die Erblichkeit nur auf eine begrenzte Zahl von Generationen erstrecken kann. DETTO (1) hat hierfür den Ausdruck „Pseudovererbung“ geprägt. Die Beachtung der erwähnten Erblichkeitszwischenformen läßt es uns auch rätlich erscheinen, davon abzugehen, das Zwischentreten von Sexualvorgängen für den Begriff der Vererbung zu fordern, und legt uns nahe, eine asexuelle Vererbung von der sexuellen zu unterscheiden. Es wird ferner nötig sein, zu beachten, daß die Erblichkeit bestimmter Merkmale durch Generationen hindurch latent sein kann, wie es die recessiven Merkmale mendelnder Bastarde zeigen. Dem tragen wir Rechnung durch die Aufstellung des Begriffes der „diskontinuierlichen Vererbung“ im Gegensatz zur gewöhnlichen kontinuierlichen Erblichkeit. Die biochemische Durchforschung dieser Gebiete ist noch ausstehend und wird nicht verfehlen, unsere Auffassungen sehr zu vertiefen. Aber auch die phylogenetische Erblichkeitslehre wird biochemisch zu behandeln sein. So entsteht

---

1) C. DETTO, Die Theorie der direkten Anpassung (Jena 1904).

die Frage, ob das bekannte biogenetische Grundgesetz auch für chemische Erscheinungen an den verschiedenen Pflanzen- und Tiergruppen gilt (1). Da die embryonalen Gewebe der Pflanzen sowie die Zusammensetzung der niedersten Pflanzen viel mehr der Zusammensetzung des Protoplasmas entsprechen, als die Zusammensetzung der erwachsenen Gewebe höherer Gewächse, so wäre in der Tat eine solche Beziehung nicht außer Bereich der Möglichkeit. Unter anderem hat man auch die Verschiedenheit des osmotischen Druckes der Gewebesäfte während der embryonalen Entwicklung von dem Zustande der ausgebildeten Organe als eine phylogenetische Eigentümlichkeit gedeutet (2).

1) Vgl. L. Rosenthaler, Beihefte bot. Zentr., *21*, I, 304 (1906). Verhandl. Naturf. Ges. Stuttgart (1906), II, *1*, 211. — 2) W. R. G. Atkins, Biochem. Journ., *4*, 480 (1909).

Spezielle Biochemie.

I. Teil: Die Saccharide im Stoffwechsel der Pflanze.

Abschnitt 1: Allgemeine Verhältnisse.

Fünftes Kapitel: Die pflanzlichen Zuckerarten.

§ 1.

Allgemeine Orientierung.

Keine andere Substanz steht dermaßen im Mittelpunkte des Stoffwechsels der lebenden Zelle, wie der Traubenzucker mit seinen nächsten Verwandten und einer Reihe von Derivaten. Die Fortschritte der organischen Chemie ermöglichen es uns heute, den Ausspruch zu wagen, daß es kaum eine kohlenstoffhaltige Substanz des Pflanzenkörpers gibt, welche man nicht irgendwie mit dem Traubenzucker, seinen Spaltungsprodukten und Derivaten, in Verbindung bringen kann. Besonders klar tritt dieser Zusammenhang hervor, solange man noch die sterische Konfiguration des Traubenzuckers in mehrgliedrigen Kohlenstoffketten weiterverfolgen kann, wie denn noch in der d-Weinsäure der Aufbau des Traubenzuckers zu erkennen ist. Aber auch für viele dreigliedrige und noch einfacher gebaute Kohlenstoffverbindungen des Pflanzenkörpers, für cyklische Verbindungen verschiedenster Art, ist der Zusammenhang mit Zucker experimentell gut begründet. Besonders bedeutungsvoll sind natürlich die rein physiologischen Erfahrungen, welche uns lehren, daß gerade zur Gewinnung des Zuckers eine imposante Fülle von Mitteln aufgeboten wird, welche nur noch in den Vorgängen bei Bildung und Gewinnung von Eiweißstoffen ein Seitenstück besitzt. Die großartige Erscheinung der Kohlensäureverarbeitung durch chlorophyllführende Pflanzenorgane im Licht läuft im wesentlichen auf eine Zuckersynthese hinaus. Wenn es richtig ist, daß der Chemismus dieses Prozesses in einer Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd und in einer Polymerisierung des letzteren zu suchen ist, so würde der große Übergang zwischen unbelebter Natur und organischer Welt gerade im Zucker liegen, welcher sehr leicht aus jenem Aldehyd entsteht und den Schlüsselpunkt zur Synthese aller anderen komplizierten Kohlenstoffverbindungen darstellt. Dort, wo die Fähigkeit zur Zuckersynthese fehlt, oder in geringerem Maße vorhanden ist, bieten alle pflanzlichen Organismen ein

Heer von Hilfsmitteln auf um sich in den Besitz von Zuckerstoffen zu setzen, sei es durch bloße Spaltung zusammengesetzter Stoffe, sei es durch Aufbau aus einfacheren Verbindungen. Keimpflanzen, saprophytische Pilze, Parasiten aus niederen und höheren Pflanzengruppen verfügen über einen erstaunlichen Reichtum an Enzymen und anderen chemischen Apparaten, um sich Zucker aus Kohlenhydraten, aber auch aus anderen Kohlenstoffverbindungen durch Spaltung, bzw. durch Synthese zu bereiten. Selbst bei einem omnivoren Schimmelpilz wie Aspergillus niger, welcher überraschend verschiedenartige Kohlenstoffnahrung assimilieren kann, überragt Traubenzucker bei weitem alle anderen Kohlenstoffverbindungen an Nährerfolg, so daß, wie PFEFFER ermittelte, dieser Pilz aus 100 Teilen Traubenzucker 33—43 Teile Pilztrockensubstanz aufbauen kann.

Aber nicht allein als aufbauender Nahrungsbestandteil spielt Zucker eine führende Rolle, sondern er erweist sich vermöge seiner außerordentlich vielseitigen Spaltbarkeit und seines großen Energiegehaltes als unersetzliches Material zur Beschaffung von Energie im Lebenshaushalte. So stehen die Zuckerstoffe in der Sauerstoffatmung als ergiebige, leicht ausnutzbare Energiequelle zur Verfügung, während sie andererseits auch ohne Sauerstoffzutritt durch äußerst mannigfache Spaltungen, die zum Teil noch unbekannt sind, Energie zu liefern imstande sind. Alkoholgärung, Milchsäuregärung, Buttersäuregärung, Valeriansäuregärung (1) zählen hierher, und wahrscheinlich ist mit den bisher bekannten Vorgängen der Zuckerspaltung ohne Sauerstoffaufnahme die Reihe dieser Prozesse noch nicht erschöpft. In dieser Richtung reichen weder Fette noch Eiweißkörper an die Zuckerarten heran. Zahlreiche obligat anaerobe Bacterien haben wohl auf den Luftsauerstoff Verzicht geleistet, können jedoch ohne Zucker nicht existieren.

Für die Erkenntnis des Zusammenhanges der Chemie der Zelle mit der Chemie des Traubenzuckers war ganz besonders die von E. FISCHER (2) erschlossene Konfiguration dieses Stoffes, ferner der Zusammenhang der Wirkungsweise von Zellenzymen mit sterischen Verhältnissen von grundlegender Bedeutung. Da sich voraussichtlich die Ketten des Zusammenhanges bis zu den im Eiweiß anzunehmenden optischen Modifikationen der Aminosäuren ausdehnen dürften, so können wir mit Recht den Traubenzucker als Ausgangspunkt jeder allgemeinen biochemischen Darlegung des Zellmechanismus betrachten.

Die Chemie der Zuckerarten ist ein Kind der jüngsten Zeit, und die Geschichte der früheren Kenntnisse ist bald erschöpft. Dem früher bereits bekannten Rohrzucker (1747 von MARGGRAF auch in der Zuckerrübe nachgewiesen) und Milchzucker reihte 1806 PROUT (3) den Traubenzucker an, welchen er krystallisiert aus Weinbeeren gewann und als besondere Zuckerart unterschied. Durch KIRCHHOFFS Entdeckung der Säurehydrolyse der Stärke (1815) erhielt man eine ergiebige neue Quelle zur Traubenzuckergewinnung. Der ebenfalls schon zu dieser Zeit bekannte und von PROUST, THÉNARD, BOUILLON-LAGRANGE (4) studierte Mannit galt als weitere, jedoch nicht gärfähige Zuckerart. Nach Anstellung von Elementaranalysen

---

1) E. WEINLAND, Ztsch. f. Biolog., *43*, 112 (1902) für Ascaris lumbricoides. — 2) E. FISCHER, Ztsch. physiol. Chem., *26*, 60 (1898). Untersuchungen über Kohlenhydrate u. Fermente (Berlin 1909). — 3) J. DE PROUT, Ann. de Chim., *57*, 131, 225 (1806). — 4) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *4*, 398 (1817).

durch zahlreiche ausgezeichnete Chemiker (1) eruierten LIEBIG (2) und BERZELIUS (3) die wahre empirische Formel des wasserhaltigen und wasserfreien Traubenzuckers und des Mannits. Man lernte hierauf die Natur des Malzzuckers [DUBRUNFAUT 1847 (4)] und die Zusammensetzung des Rohrzuckers kennen [DUBRUNFAUT, PÉLIGOT, SOUBEIRAN u. a. (5)], und kam durch die Zerlegung des letzteren zur Kenntnis der Fructose (1847, DUBRUNFAUT). Den Dulcit (Melampyrit) entdeckte 1836 HÜNEFELD (6), die Sorbose 1852 PELOUZE (7) und den Erythrit 1852 LAMY (8). Da man außer dem süßen Geschmack und der Gärfähigkeit kein anderes Merkmal der Zuckerarten kannte, blieb der Zuckerbegriff lange Zeit ein unbestimmter. Die Reduktion alkalischer Metallsalzlösungen (9), sowie die Eigenschaft, bei Oxydation Säuren zu liefern, führte zu der Vermutung, der Traubenzucker sei als Aldehyd aufzufassen (KEKULÉ, 1860), und 1870 wurde von BAEYER (10) die heute allgemein angenommene Zuckerkonstitutionsformel $CH_2OH—(CHOH)_4—COH$ für den Traubenzucker aufgestellt. Die Isomerie der Zucker blieb jedoch unerklärt (11). In die Folgezeit fallen die verdienstvollen Arbeiten von TOLLENS und seinen Schülern (12) über die Bildung von Lävulinsäure oder β-Acetylpropionsäure: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ aus Zucker und Kohlenhydraten bei Einwirkung starker Mineralsäuren. 1880 wurde KILIANI (13) darauf aufmerksam, daß bei der Oxydation von Trauben- und Fruchtzucker mit Silberoxyd nicht dieselben Produkte entstehen. Traubenzucker liefert viel weniger Glykolsäure als Fruchtzucker. Bei Oxydation mit Brom liefert, wie verschiedene Forscher schon früher gefunden hatten (14), Traubenzucker Gluconsäure, während Inulin und Fructose Oxalsäure und Glykolsäure geben. KILIANI schloß daraus, daß man diese Differenz

---

1) Z. B.: BERTHOLLET, Schweigg. Journ., *29*, 490 (1820). W. PROUT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *36*, 366 (1827). Rohrzucker wurde seit LAVOISIER schon früher oft und genau analysiert. — 2) LIEBIG, Pogg. Ann., *31*, 339 (1834). LIEBIG u. PELOUZE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *63*, 136 (1836). — 3) BERZELIUS, Jahresber. phys. Wissensch., *19*, 449 (1840). — 4) DUBRUNFAUT, Ann. de Chim. et Phys. (3), *21*, 178 (1847) erkannte die Maltose als zusammengesetzt aus zwei Molekülen Traubenzucker. Die Eigenart der Maltose war schon früher von PAYEN u. PERSOZ, sowie von LÜDERSDORFF, Schweigg. Journ., *69*, 201 (1833), behauptet worden. — 5) PERSOZ, Schweigg. Journ., *69*, 83 (1833); Pogg. Ann., *32*, 207 (1834). E. PÉLIGOT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *67*, 113 (1838). DUBRUNFAUT, Ebenda (3), *21*, 169 (1847); Compt. rend., *29*, 51 (1849). SOUBEIRAN, Berzelius' Jahresber., *27*, 384 (1848). — 6) HÜNEFELD, Journ. prakt. Chem., *7*, 233 (1836); *9*, 47 (1836). In Manna aus Madagaskar als „Dulcose" angegeben von A. LAURENT, Compt. rend., *30*, 41 (1850). — 7) J. PELOUZE, Ann. de Chim. et Phys. (3), *35*, 222 (1852); Lieb. Ann., *83*, 47 (1852). — 8) A. LAMY, Ann. de Chim. et Phys. (3), *35*, 129 (1852). — 9) Entdeckt von VOGEL, Schweigg. Journ. Chem., *13*, 162 (1815); ferner BECQUEREL, Ann. Chim. et Phys. (2), *47*, 13 (1831). — 10) A. v. BAEYER, Ber. Chem. Ges., *3*, 67. FITTIG, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustrie, *21*, 270. Die älteren Formeln von ROCHLEDER, HLASIWETZ u. HABERMANN, KOLBE, KOLLI sind angeführt in LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. (1904). — 11) Versuche z. B. bei TH. ZINCKE, Lieb. Ann., *216*, 286 (1883). — 12) A. v. GROTE u. TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch. (1873), p. 373; Ber. Chem. Ges., *7*, 1375 (1874); Journ. Landwirtsch., *23*, 202 (1875). BENTE, Ber. Chem. Ges., *8*, 416 (1875); *9*, 1157 (1876). Vorschrift zur Lävulinsäuredarstellung bei GROTE u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *10*, 1441 (1877). Konstitution: M. CONRAD, Ber. Chem. Ges., *11*, 2177 (1878); Lieb. Ann., *188*, 223. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *12*, 334 (1879). KEHRER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *206*, 233 (1880). WEHMER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *19*, 707 (1886); Landw. Versuchsst., *39*, 405 (1893). P. RISCHBIETH, Ber. Chem. Ges., *20*, 1773 (1887). BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *123*, 567 (1896). E. ERLENMEYER jun., Journ. prakt. Chem., *71*, 382 (1905). — 13) H. KILIANI, Lieb. Ann., *205*, 191 (1880). — 14) Gluconsäure dargestellt von HLASIWETZ und HABERMANN, Ber. Chem. Ges., *3*, 486 (1870). O. GRIESHAMMER, Arch. Pharm., *12*, 193. HÖNIG, Sitz.ber. Wien. Ak., *78* (2), 704 (1878). Konstitution festgestellt von A. HERZFELD, Lieb. Ann., *220*, 335 (1883).

am einfachsten durch die Annahme erklären könne, daß die Fructose nicht die Aldehydformel, sondern die entsprechende Ketonformel besitzt:

$$CH_2OH\cdot CO\cdot (CHOH)_3\cdot CH_2OH.$$

Von Wichtigkeit war die fernerhin erfolgte Auffindung der d-Galactose unter den Hydratationsprodukten von Kohlenhydraten in Samen durch MUNTZ (1), wodurch die Existenz auch dieser Komponente des tierischen Milchzuckers im Pflanzenreiche erwiesen war.

In das Jahr 1883 fällt der Beginn der erfolgreichsten Forschungsperiode der Zuckerchemie mit der Darstellung der Phenylhydrazinverbindungen der Zucker durch E. FISCHER (2). Die Methode erwies sich trefflich geeignet zur Gewinnung sehr reiner Zuckerderivate und trug sehr bald eine Reihe wertvoller Früchte; FISCHER selbst zeigte für eine Reihe von Glucosidzuckern (Crocose, Phlorose u. a.) die Identität mit Traubenzucker und lehrte in Gemeinschaft mit TAFEL (3), daß der „Isodulcit" kein sechswertiger Alkohol sein könne, sondern weil er ein Osazon liefert, als Methylderivat eines fünfwertigen Aldehydzuckers anzusehen sei. Kurz zuvor hatte KILIANI (4) durch die Untersuchung des Arabinosazons die bedeutsame Entdeckung gemacht, daß die Arabinose (5) eine fünfgliederige Kohlenstoffkette enthält und daß sie als erster Repräsentant einer Gruppe fünfwertiger Zucker anzusehen sei. Ein weiteres großes Verdienst KILIANIS war die Anwendung der WINKLERschen Synthese von Oxysäuren aus Aldehyden auf die Zuckerchemie. KILIANI (6) zeigte, daß Traubenzucker mit Blausäure leicht ein Cyanhydrin oder Nitril einer Glucosecarbonsäure durch Blausäureanlagerung liefert. Nach FISCHERS Vorgang werden heute diese Säuren als Glucoheptonsäuren bezeichnet. KILIANI bewies hierdurch das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette bei fünf- und sechswertigen Zuckern. Von höchster Bedeutung war die spätere Feststellung FISCHERS (7), daß bei der Blausäureanlagerung gleichzeitig die Nitrile zweier isomerer Glucoheptonsäuren entstehen, deren Lactone gut krystallisieren.

Eine fernere Erweiterung des Forschungsgebietes kam von der Entdeckung der Mannose, welche fast gleichzeitig von FISCHER (8) als Oxydationsprodukt des natürlichen Mannits, und von REISS (9) als Hy-

1) A. MUNTZ, Compt. rend., *94*, 453 (1882). BOUSSINGAULT, Agronom., *8*, 161; Compt. rend., *102*, 624, 681 (1885). Die Angabe von C. BOUCHARDAT, Compt. rend., *73*, 462 (1873), über das Vorkommen von Milchzucker im Fruchtsafte von Achras Sapota ist unbestätigt geblieben. Ältere Lit. über den tier. Milchzucker: BOUILLON-LAGRANGE u. VOGEL, Schweigg. Journ., *2*, 342 (1811), erkannten die Verschiedenheit vom Rohrzucker. Gewinnung von Traubenzucker daraus nach Säurehydrolyse: VOGEL, Schweigg. Journ., *5*, 87 (1812). DÖBEREINER, Ebenda, *6*, 218 (1812). Isolierung der d-Galactose: H. FUNDAKOWSKI, Ber. Chem. Ges., *8*, 599 (1875); *9*, 42 (1876); *11*, 1069 (1878). — 2) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *16*, 572 (1883); *17*, 579 (1884); *20*, 821 (1887). — 3) FISCHER, Ber. Chem. Ges., *21*, 988 (1888). FISCHER u. J. TAFEL, Ebenda, *20*, 1089 (1887). — 4) KILIANI, Ebenda, *20*, 282 (1887). — 5) Arabinose, entdeckt von SCHEIBLER, war von P. CLAESSON, Ber. Chem. Ges., *14*, 1270 (1881) als verschieden von Galactose erkannt worden. — 6) KILIANI, Ber. Chem. Ges., *19*, 767, 1128 (1886): *20*, 339 (1887). — 7) FISCHER, Lieb. Ann., *264*, 64. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. Chem. Ges., *22*, 372 (1889). — 8) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *20*, 821 (1887). FISCHER u. J. HIRSCHBERGER, Ebenda, *21*, 1805 (1888). Krystallisiert stellte erst W. A. VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *14*, 329; *15*, 221 (1896), die Mannose dar. Vgl. auch DUYVENÉ DE WITT, Chem, Zentr. (1895), *2*, 862. Über krystallisierte i-Mannose: C. NEUBERG u. P. MAYER, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 545 (1903). — 9) R. REISS [Ber. Chem. Ges., *22*, 609 (1889); Ber. Bot. Ges., 1889, p. 322, Diss. (Erlangen 1889)] nannte sein Zuckerpräparat „Seminose". FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. Chem. Ges., *22*, 1155 (1889), stellten die Identität der Seminose mit ihrer Mannose fest. Vgl. auch l. c. p. 3218.

dratationsprodukt der Reservecellulose von Samen aufgefunden wurde. Sie ist der zum Mannit gehörende Aldehyd.

Es traten aber auch erfolgreiche Ansätze zur Zuckersynthese schon seit 1885 mehrfach hervor. 1886 hatte O. LOEW (1) gezeigt, daß aus Formaldehyd beim Stehen mit Kalkmilch zuckerähnliche Kondensationsprodukte von der Zusammensetzung der Hexosen entstehen. Es wurden von LOEW zwei Zucker angegeben, Formose und Methose. FISCHER (2) konnte durch Einwirkung von kaltem Barytwasser auf Acroleinbromid zu einem Zucker kommen, welchen er als „Acrose" bezeichnete. Da die Vermutung bestand, daß bei dieser Reaktion Glycerinaldehyd als Zwischenglied auftritt, von welchem zwei Moleküle nach Art von Aldolen sich zu Hexose kondensieren, so wurde nach Entdeckung eines erfolgreichen Verfahrens, Glycerinaldehyd zu bereiten (3), der Versuch wiederholt unter Anwendung von „Glycerose". Die auf diese Weise ebenfalls erhaltene „Acrose" stellte sich später als Gemisch von i-Mannose und i-Fructose heraus. Erwähnt sei, daß bereits GORUP BESANEZ (4) aus Mannit durch Oxydation ein Zuckergemisch erhalten hatte: „Mannitose", in welcher DAFERT (5) die Anwesenheit von Fructose und FISCHER Mannose nachgewiesen haben. Übrigens ist es auch möglich, vom Glykolaldehyd aus durch Kondensation Acrose zu erhalten, wie FENTON und JACKSON (6) gezeigt haben.

Zu der Synthese des natürlich vorkommenden optisch aktiven Zuckers wurde jedoch der Weg von einer anderen Seite eröffnet. Es war dies die wichtige Entdeckung FISCHERS (7), daß das Lacton der Mannonsäure und das Lacton der Arabinosecarbonsäure sich zu einer inaktiven Substanz vereinigen und daher ebenso zusammengehören wie d- und l-Weinsäure: als d-Mannonsäure (von der natürlichen Mannose), l-Mannonsäure (= Arabinosecarbonsäure) und i-Mannonsäure. Es stellte sich auch heraus, daß das Reduktionsprodukt einer Fraktion der Acrose: α-Acrit identisch ist mit i-Mannit. Die l-Mannose wurde als der erste

---

1) Formose: O. LOEW, Habilit.-Schrift (München 1886); Ber. Chem. Ges., *19*, 141 (1886); *20*, 141, 3039 (1887); Botan. Ztg. (1887), p. 813; Ber. Chem. Ges., *21*, 270 (1888); Journ. prakt. Chem., *37*, 203 (1888). C. WEHMER, Botan. Ztg. (1887), p. 713; WEHMER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *243*, 334 (1888). LOEW, Ber. Chem. Ges., *22*, 470 (1889) [Methose]; Versuchsstat., *41*, 131 (1892); Chem.-Ztg., *21*, 231 (1897); *23*, 542 (1899); Chem. Zentr. (1899), *II*, 282. Zuckersynthese aus Trioxymethylen: SEYEWETZ u. GIBELLO, Compt. rend., *138*, 150 (1904); Bull. Soc. Chim. (3); *31*, 434 (1904). In histor. Hinsicht ist zu erwähnen, daß A. BUTLEROW, Lieb. Ann., *120*, 295, durch Erhitzen von Dioxymethylen mit Kalilauge eine zuckerähnliche, nicht gärungsfähige, optisch inaktive Substanz „Methylenitan": $C_7H_{14}O_6$ erhalten hatte. Osazone aus Formose: FISCHER, Ber. Chem. Ges., *21*, 988 (1888). Über Gegenwart einer Pentose in Formosezuckergemisch. FISCHER, Ber., *21*, 990 (1888). NEUBERG, *35*, 2632 (1902). Noch besser kondensiert frisch gefälltes Bleihydroxyd (LOEW). H. u. A. EULER, Ber. Chem. Ges. (1906), p. 39 u. 49, geben unter den Kondensationsprodukten an: i-Arabinoketose, Glykolaldehyd, Dioxyaceton. — **2**) FISCHER u. TAFEL, Ber. Chem. Ges., *20*, 2566 (1887); vgl. auch C. A. LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *4*, 231 (1885). — **3**) Glycerinaldehyd: E. GRIMAUX, Compt. rend., *104*, 1276 (1886); *105*, 1175 (1887). FISCHER u. TAFEL, Ber. Chem. Ges., *20*, 3383 (1887); *21*, 2634 (1888). FONZES-DIACON, Bull. Soc. Chim. (3), *13*, 862 (1895). Das erhaltene Produkt enthielt viel Dioxyaceton und wenig Glycerinaldehyd, nach neueren Untersuchungen von A. WOHL u. C. NEUBERG, Ber. Chem. Ges., *33* (III), 3095 (1900), nur Dioxyaceton, Darstellung von reinem Glycerinaldehyd: WOHL, Ber. Chem. Ges., *31*, 1796, 2394 (1898). — **4**) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., *118*, 257. — **5**) DAFERT, Ber. Chem. Ges., *17*, 227 (1884). — **6**) H. FENTON, Proceed. Chem. Soc. (1897), Nr. 176, p. 63. FENTON u. JACKSON, Chem. News, *80*, 177 (1899). JACKSON, Proceed. Chem. Soc., *15*, 238 (1899). — **7**) FISCHER, Ber. Chem. Ges., *23*, 370 (1890).

in der Natur nicht vorkommende synthetische Zucker durch Reduktion des Arabinosecarbonsäurelactons zugänglich. FISCHER zeigte, daß die i-Mannose sowohl durch Darstellung der in Alkohol ungleich löslichen Strychninsalze, als mittels elektiver Verarbeitung durch Penicillium gespalten werden kann. Hefe sowohl wie Schimmelpilze verarbeiten nur die d-Mannose unter Rücklassung der l-Mannose. Dies war der erste schöne Beweis dafür, wie bedeutungsvoll sterische Differenzen bei isomeren Zuckern hinsichtlich ihrer biochemischen Eigenschaften sind.

Eine zweite Acrosefraction, β-Acrose, hinterließ in der elektiven Verarbeitung durch Pilze einen Ketonzucker, welcher als l-Fructose zu benennen war. Es war damit auch die Trias der Fructosen: d-, l- und i-Fructose festgestellt.

Den Weg zum Traubenzucker öffnete die glückliche Entdeckung, daß Gluconsäure bei 150° und Gegenwart von Chinolin Umlagerung in Mannonsäure erfährt und auch der umgekehrte Prozeß durchführbar ist. Nun war aber Mannonsäure von der Acrose und somit auch vom Glycerin zugänglich und die totale Synthese des Traubenzuckers daher glücklich vollzogen [FISCHER 1890 (**1**)]. Die Säuren der sechswertigen Zucker benutzte FISCHER (**2**), um durch Blausäureanlagerung zu Säuren siebenwertiger Zucker (Heptosen) zu gelangen, welche Zucker man durch Reduktion der Glucoheptonsäurelactone ohne weiteres erhielt. Erwähnenswert ist, daß sich die Identität des Heptits aus Mannoheptose mit dem natürlich vorkommenden Perseit ergab. Durch Wiederholung des Vorganges konnte FISCHER (**3**) aus Heptosen Octosecarbonsäure und Octose, aus Octosen Nonosecarbonsäure und Nonose gewinnen. Von biochemischem Interesse ist, daß Heptosen und Octosen nicht gärungsfähig waren, daß Mannononose aber nach FISCHER von Hefe vergoren wird. In neuerer Zeit wurden durch PHILIPPE (**4**) auch Glucodecose und deren Derivate dargestellt.

Die l-Glucose und i-Glucose konnte FISCHER (**5**) durch Vermittlung der l-Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure) durch Umlagerung des Säurelactons erreichen und auf diese Weise auch die Trias der Glucosen vervollständigen. l-Glucose wird auch durch elektive Hefegärung aus i-Glucose erhalten.

Mittlerweile war durch KOCH die Xylose aus Holzgummi dargestellt und durch WHEELER und TOLLENS als Pentose erkannt worden. Sie eröffnete durch Herstellung der Xylosecarbonsäure den Weg zur Darstellung einer gänzlich neuen, in der Natur nicht vorkommenden Zuckergruppe, der d-, l- und i-Gulose [FISCHER und STAHEL (**6**)]. Gleichzeitig erreichten FISCHER und PILOTY (**7**) die Gulosegruppe auch vom Zuckersäurelacton und von der Glucuronsäure aus, also von dem Traubenzucker ausgehend. Während die Glucuronsäure aber bei ihrer Reduktion d-Gulonsäure und d-Gulose liefert, erhält man bei Anlagerung von Blausäure an Xylose Derivate der l-Gulose. l-Gulose gab bei Reduktion l-Sorbit, während Traubenzucker und d-Zuckersäure d-Sorbit liefern. In letzter Zeit wurde in analoger Weise von LEVENE und

---

1) FISCHER, Ber. Chem. Ges., *23*, 799 (1890). — **2**) FISCHER, Ebenda, p. 930. — **3**) FISCHER u. F. PASSMORE, Ebenda, 2226 (1890). FISCHER, Lieb. Ann., *270*, 64 (1892); Lieb. Ann., *288*, 139 (1895). — **4**) L. H. PHILIPPE, Compt. rend., *151*, 986 u. 1366 (1910); *152*, 1774 (1911). — **5**) FISCHER, Ber. Chem. Ges., *23*, 2611 (1890). — **6**) E. FISCHER u. R. STAHEL, Ebenda, *24*, 528 (1891). — **7**) FISCHER u. PILOTY, Ebenda, p. 521 (1891).

JACOBS (1) durch die Cyanhydrinsynthese aus der d-Ribose das Aldohexosenpaar d-Allose und d-Altrose erschlossen.

Wenn man Fructose reduziert, so hat man, wie FISCHER (2) hervorhob, wegen des Asymmetrischwerdens des Kohlenstoffes der Ketongruppe von vornherein die Entstehung zweier stereoisomerer Hexite zu erwarten:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & CH_2OH & & CH_2OH \\ \cdot & \rightarrow & \cdot & & \cdot \\ CO & & OH \cdot C \cdot H & \text{oder} & H \cdot C \cdot OH \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \end{array}$$

In der Tat werden d-Sorbit und d-Mannit in annähernd gleicher Menge gefunden. Die analoge Überlegung gilt auch für die Entstehung der Hexonsäuren durch Blausäureanlagerung bei Pentosen. Arabinose liefert sowohl l-Mannonsäure als l-Gluconsäure. Daraus folgt der wichtige Schluß, daß es gerade das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom ist, welches durch seine Asymmetrie den Unterschied der Mannose- und Glucosegruppe bedingt („Epimerie" der Zuckerarten nach VOTOČEK (3). So kam FISCHER (4) zu bestimmten Vorstellungen über die „Konfiguration" des Moleküls der bis dahin bekannten Zuckerarten.

Auch die Gruppe der Galactose wurde durch die Arbeiten von FISCHER und HERTZ (5) vollständig bekannt, indem es gelang, das Schleimsäurelacton durch Reduktion in eine einbasische Säure überzuführen, welche mit Hilfe der Strychninsalze in d-Galactonsäure und l-Galactonsäure spaltbar war. Auch elektive Vergärung der i-Galactonsäure führt zur Gewinnung der l-Säure. l-Galactose gibt bei ihrer Reduktion Dulcit, bei Oxydation wieder Schleimsäure. Es muß daher das Molekül von Dulcit und Schleimsäure symmetrisch gebaut sein und kann nicht optisch aktiv sein (6).

Umlagerung durch Erhitzen mit Chinolin bedingt bei der Arabonsäure, wie FISCHER und PILOTY (7) fanden, Entstehen einer neuen Pentonsäure, Ribonsäure, aus welcher durch Reduktion die erste in der Natur nicht vorkommende Pentose, die Ribose, erhalten wurde. Der Alkohol der Ribose ist jedoch identisch mit dem von MERCK (8) in Adonis vernalis gefundenen Adonit.

Wie erwähnt, war die Rhamnose von FISCHER als Methylpentose erkannt worden. Eine weitere Methylpentose ergab sich nun [FISCHER und LIEBERMANN (9)] in der Chinovose aus Chinovin. Die Untersuchung der Rhamnose durch FISCHER und MORRELL (10) ergab, daß sie ein Derivat der l-Mannose oder der l-Gulose sein kann. In jüngster Zeit fiel die Entscheidung zugunsten der l-Mannose.

Weitere Arbeiten eröffneten unter Benutzung der Chinolin- oder Pyridinumlage ungsmethode zwei neue Triaden von Hexosen: die Gruppe der Talonsäuren und Talosen durch Umlagerung der d-Galactonsäure

---

1) P. A. LEVENE u. JACOBS, Ber. Chem. Ges., *43*, 3141 (1910). — 2) FISCHER, Ebenda, *23*, 3684 (1890). — 3) E. VOTOČEK, Ber. Chem. Ges., *44*, 360 (1911). — 4) FISCHER, Ebenda, *24*, 1836, 2683 (1891). — 5) FISCHER u. J. HERTZ, Ebenda, *25*, 1247 (1892). Über Dulcit auch A. W. CROSSLEY, Ebenda, p. 2564. — 6) Über die interessanten Verhältnisse optischer Inaktivität trotz Vorhandensein „asymmetrischer C-Atome" vgl. GUYE u. GOUDET, Compt. rend., *122*, 932 (1896). L. MARCHLEWSKI, Ber. Chem. Ges., *35*, 4344 (1902). — 7) FISCHER u. PILOTY, Ebenda, *24*, 4214 (1891). — 8) MERCK, Chem. Zentr. (1893), *I*, 344. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *26*, 633 (1893). — 9) FISCHER u. C. LIEBERMANN, Ebenda, *26*, 2415 (1893). — 10) FISCHER u. R. S. MORRELL, Ebenda, *27*, 382 (1894).

[FISCHER (1)]; die Gruppe der Idonsäuren und Idosen durch Umlagerung der d- und l-Gulonsäure [FISCHER und FAY (2)].

Nach HANRIOT (3) kann man auch die Chloraladditionsprodukte der Aldosen mit Erfolg zur Konstitutionsbestimmung heranziehen.

Von hohem biochemischen Interesse sind die Beobachtungen von LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (4) über die wechselseitige partielle Umwandlung von Traubenzucker, Mannose und Fructose unter dem Einflusse verdünnter Alkalien. Besonders Fructose geht leicht in Glucose und Gluconsäure über. Man kann auf diese Weise den Übergang von Rohrzucker in Stärke in der Pflanzenzelle leichter verständlich finden.

Den genannten holländischen Chemikern gelang es aber auch, auf diesen Beobachtungen fußend, den bewunderungswürdigen Aufbau der Chemie der Aldehydzucker durch FISCHER in glücklicher Weise durch die Auffindung einer größeren Zahl gänzlich neuer Ketonzucker zu ergänzen (5). Sie erhielten aus Galactose außer Talose zwei neue krystallisierende Ketosen: Tagatose und Pseudotagatose, ferner die sirupöse Galtose. Alle drei sind nicht gärfähig. Aus Traubenzucker ließ sich Pseudofructose und die nicht gärfähige Glutose gewinnen. Pseudotagatose wurde durch Bacterien verarbeitet. Weitere Studien der genannten Forscher (6) haben ergeben, daß die Pseudotagatose der optische Antipode der natürlichen Sorbose (d-Sorbose) ist, die l-Sorbose, und es gelang, die Konfiguration der Sorbosen sicherzustellen. l-Sorbose wurde auch von l-Gulonsäure und l-Idonsäure aus über die betreffenden Aldosen dargestellt.

Das Gebiet der Pentosen wurde ferner erweitert durch die Entdeckung der Gruppe der Lyxose, welche FISCHER und BROMBERG (7) von der l-Xylonsäure aus durch Pyridinumlagerung erreichten. WOHL und LIST (8) zeigten, daß sich Lyxose auch von d-Galactose aus darstellen läßt. Von großer Wichtigkeit war die Entdeckung von WOHL (9), daß man vom Traubenzucker durch Behandlung seines Oxims mit konzentriertem Alkali und durch Blausäureabspaltung aus dem vorübergehend entstandenen Gluconsäurenitril zu Pentosen gelangen kann. So wurde vom Traubenzucker aus die d-Arabinose zugänglich, welche später auch aus Aloin gewonnen wurde. Das gleiche Ziel wurde sodann von RUFF (10)

---

1) FISCHER, Ber. chem. Ges., *24*, 3622; *27*, 1524 (1894) (Talit). — 2) FISCHER, Ebenda, *27*, 3203 (1894). FISCHER u. J. W. FAY, Ebenda, *28*, II, 1975 (1895). — 3) HANRIOT, Ann. de Chim. et Phys. (8), *18*, 466 (1909). — 4) A. C. LOBRY DE BRUYN u. W. ALBERDA VAN EKENSTEIN, Ber. Chem. Ges., *28*, III, 3078 (1895); Rec. trav. chim. Pays-Bas, *14*, 156, 203 (1895); *15*, 92 (1896); *16*, 282 (1897). H. SVOBODA, Chem. Zentr. (1896), *I*, 772. Zu den Erklärungsversuchen vgl. auch E. FISCHER, Ztsch. physiol. Chem., *26*, 86 (1898). — 5) L. DE BRUYN u. A. VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *16*, 257, 262, 274 (1897). — 6) L. DE BRUYN u. ALBERDA VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *19*, 1 (1899). VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA, *27*, 1 (1908); Chem. Weekbl., *5*, 777 (1908). — 7) FISCHER u. O. BROMBERG, Ber. Chem. Ges., *29*, I, 581 (1896). — 8) A. WOHL u. E. LIST, Ebenda, *30*, III, 3101 (1897). Über Lyxonsäure und Lyxit: G. BERTRAND, Bull. Soc. Chim. (3), *15*, 593 (1896). d-Lyxose: O. RUFF u. G. OLLENDORFF, Ber. Chem. Ges., *33*, II, 1798. FISCHER u. RUFF, Ebenda, 2146 (1900). — 9) WOHL, Ber. Chem. Ges., *26*, 730 (1893). — 10) O. RUFF, Ber. Chem. Ges., *32*, I, 550 (1899); *31*, 1573 (1898) stellte aus d-Gluconsäure d-Arabinose dar durch Einwirkung von basischem Eisenacetat auf d-gluconsauren Kalk im Sonnenlichte oder bei Gegenwart von H_2O_2: Oxydationsmethode von FENTON u. HORSTMANN [Chem. News, *73*, 194; Chem. Zentr. (1896), *I*, 1226]; ferner durch Einwirkung von Brom auf das in Wasser gelöste Kalksalz bei Anwesenheit von Bleicarbonat.

auf anderen Wegen erreicht, und Fischer und Ruff (1) stellten unter Benutzung dieser Methoden auch die d-Xylose, den Antipoden der natürlichen Xylose, dar.

Die erste künstliche Tetrose wurde von Fischer und Landsteiner (2) durch Kondensation von Glykolaldehyd mit Natronlauge dargestellt. Die erwähnten Abbaumethoden von Wohl und Ruff ließen sich auch auf Pentosen anwenden, und so gelang es Ruff (3), von l-Arabinose zur l-Erythrose zu kommen und aus der l-Xylose die neue l-Threose darzustellen.

Das so rasch und vollständig ausgebaute Gebiet der Zuckerchemie sei durch die nachfolgende Übersicht veranschaulicht, welche eine weitere Fortführung der 1894 von Fischer (4) selbst gegebenen Tabelle enthält. Die natürlich vorkommenden Verbindungen sind durch den Druck hervorgehoben. In den Strukturbildern sind, wie vielfach üblich, die mittelständigen C-Atome weggelassen (5).

Zweiwertige Reihe („Biosen“)

Zuckeralkohol:	$CH_2OH \cdot CH_2OH$	Glykol.
Zucker:	$COH \cdot CH_2OH$	Glykolaldehyd.
Einbasische Säure:	$COOH \cdot CH_2OH$	Glykolsäure.
Zweibasische Säure:	$COOH \cdot COOH$	Oxalsäure.

Dreiwertige Reihe („Triosen“)

Zuckeralkohol:	$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$	Glycerin.
Zucker: Aldose	$COH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$	Glycerinaldehyd.
Ketose	$CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$	Dioxyaceton.
Einbasische Säure:	$COOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$	Glycerinsäure.
Zweibasische Säure:	$COOH \cdot CHOH \cdot COOH$	Tartronsäure.

Vierwertige Reihe („Tetrosen“)

Zuckeralkohole:	$CH_2OH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH_2OH$	d- und l-Erythrit.
	$\begin{array}{ccccc} & OH & & OH & \\ OHCH_2 - & \vert & - & \vert & - CH_2OH \\ & H & & H & \end{array}$	**i-Erythrit.**
Zucker: Aldosen:	$\begin{array}{ccccc} & OH & & OH & \\ COH - & \vert & - & \vert & - CH_2OH \\ & H & & H & \end{array}$	d-Erythrose.
	$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ COH - & \vert & - & \vert & - CH_2OH \\ & OH & & OH & \end{array}$	l-Erythrose.
	$\begin{array}{ccccc} & H & & OH & \\ COH - & \vert & - & \vert & - CH_2OH \\ & OH & & H & \end{array}$	l-Threose.

---

1) E. Fischer u. O. Ruff, Ber. Chem. Ges., *33*, II, 2145 (1900). — 2) Fischer u. K. Landsteiner, Ebenda, *25*, 2549 (1892). — 3) Ruff, Ebenda, *34*, II, 1362 (1901). — 4) Fischer, Ebenda, *27*, III, 3189 (1894). — 5) Andere Darstellungen: L. de Bruyn, Chem.-Ztg., *19*, 1682 (1895). M. A. Rosanoff, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 114 (1905). Patterson, Chem. News, *99*, 124 (1909). Kritik: E. Fischer, Ber. Chem. Ges., *40*, 102 (1907).

Ketose:	$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2OH$	d-Erythrulose.
Einbasische Säure:	$COOH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH_2OH$	Erythritsäure.
Zweibasische Säure:	$COOH \cdot (CHOH)_2COOH$	die vier Formen der Weinsäure.

Fünfwertige Reihe („Pentosen")

Zuckeralkohole: Gruppen des Arabit, Xylit, **Adonit,** Lyxit.
Zucker: Aldosen: Gruppen der **Arabinose, Xylose**, Ribose, Lyxose.
Ketosen: d-Arabinoketose, i-Xyloketose, i-Riboketose.
Einbasische Säuren: (Pentonsäure) Gruppen der Arabonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, Lyxonsäure.
Zweibasische Säuren: l-Trioxyglutarsäure, Xylotrioxyglutarsäure, Ribotrioxyglutarsäure.

```
                                H   H   OH
Strukturbilder: d-Arabinose  CH2OH—|———|———|———CH(OH)
                                |  OH  H    |
                                |___________O

                                 ___________O
                                |  OH  H    |
                l-Arabinose  CH2OH—|———|———|———CH(OH)
                                H   H   OH

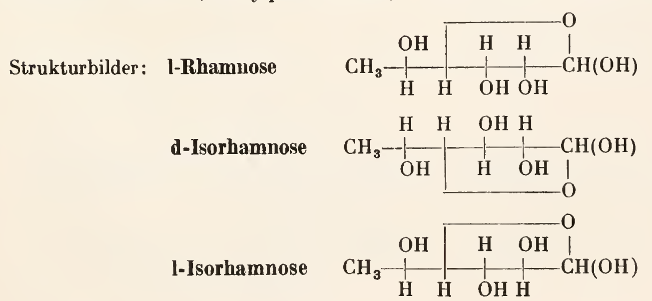
                                H   OH  H
                l-Xylose     CH2OH—|———|———|———CH(OH)
                                |   H   OH  |
                                |___________O

                                 ___________O
                                |  OH  OH   |
                l-Ribose     CH2OH—|———|———|———CH(OH)
                                H   H   H

                                H   OH  OH
                d-Lyxose     CH2OH—|———|———|———CH(OH)
                                |   H   H   |
                                |___________O
```

Fünfwertige methylierte Reihe:

Zuckeralkohole: Rhamnit, Rhodeit.
Zucker: Aldosen: **l-Rhamnose, d- und l-Isorhamnose, Rhodeose, Chinovose, Fucose.**
Einbasische Säuren (Methylpentonsäuren): Rhamnonsäure, Rhodeonsäure.



```
                                 ————————O
                                |  OH H  |
Rhodeose  CH3·CHOH—|——|——|——CH(OH)
                   H  H  OH

                   H  H  OH
Fucose    CH3·CHOH—|——|——|——CH(OH)
                   |  OH H  |
                   |————————O
```

Sechswertige Reihe („Hexosen")

Zuckeralkohole: d, l, i-**Mannit**, **Sorbit**, Talit, **Dulcit**, **Idit**.

Zucker: Aldosen: d, l, i-**Mannose**, **Glucose**, Talose, **Galactose**, Gulose, Idose, Allose, Altrose.

Ketosen: d, l, i-**Fructose**, d, l-Sorbose, Pseudofructose, Tagatose, Galtose, Glutose.

Einbasische Säuren: (Hexonsäuren) d, l, i-Mannonsäure, **Gluconsäure**, Talonsäure, Galactonsäure, Gulonsäure, Idonsäure.

Zweibasische Säuren: d, l, i-Mannozuckersäure, **Zuckersäure**, Taloschleimsäure, i-Schleimsäure, Idozuckersäure.

Strukturformeln der Hexosen:

```
                     H  H  OH OH
l-Mannose   CH2OH—|——|——|——|——CH(OH)
                  OH |  H  H   |
                     |—————————O

                     |—————————O
                  OH |  H  H   |
d-Mannose   CH2OH—|——|——|——|——CH(OH) und
                  H  H  OH OH      d-Mannit

                  OH H  OH H
l-Idose     CH2OH—|——|——|——|——CH(OH)
                  H  |  H  OH  |
                     |—————————O

                     |—————————O
                  H  |  H  OH  |
d-Idose     CH2OH—|——|——|——|——CH(OH) und
                  OH H  OH H       d-Idit

                  H  H  OH H
l-Glucose   CH2OH—|——|——|——|——CH(OH)
                  OH |  H  OH  |
                     |—————————O

                     |—————————O
                  OH |  H  OH  |
d-Glucose   CH2OH—|——|——|——|——CH(OH) und
                  H  H  OH H       d-Sorbit

                  OH H  OH OH
l-Gulose    CH2OH—|——|——|——|——CH(OH)
                  H  |  H  H   |
                     |—————————O
```

```
                         ┌─────────────────O
               H         │    H    H       |
d-Gulose     CH2OH—┼──────┼────┼────┼──────CH(OH)
               OH  H       OH   OH

                         ┌─────────────────O
               H         │    OH   H       |
l-Galactose  CH2OH—┼──────┼────┼────┼──────CH(OH)
               OH  H       H    OH

               OH  H       H    OH
d-Galactose  CH2OH—┼──────┼────┼────┼──────CH(OH) und
               H         │    OH   H       |      Dulcit
                         └─────────────────O

               OH  H       H    H
d-Talose     CH2OH—┼──────┼────┼────┼──────CH(OH)
               H         │    OH   OH      |
                         └─────────────────O

                         ┌─────────────────O
               OH        │    OH   OH      |
d-Allose     CH2OH—┼──────┼────┼────┼──────CH(OH)
               H   H       H    H

                         ┌─────────────────O
               OH        │    OH   H       |
d-Altrose    CH2OH—┼──────┼────┼────┼──────CH(OH)
               H   H       H    OH

               OH  OH  H
d-Fructose   CH2OH—┼────┼────┼────CO·CH2OH
               H   H   OH

               H   H   OH
l-Fructose   CH2OH—┼────┼────┼────CO·CH2OH
               OH  OH  H

               OH  H   OH
d-Sorbose    CH2OH—┼────┼────┼────CO·CH2OH
               H   OH  H

               H   OH  H
l-Sorbose    CH2OH—┼────┼────┼────CO·CH2OH
               OH  H   OH
```

Sechswertige methylierte Reihe:

Methylhexosen: α-Rhamnohexose.

Siebenwertige Reihe („Heptosen"):

Zuckeralkohole: Mannoheptit (**Perseit**), Glucoheptit, Galaheptit, **Volemit**, Perseulit.

Zucker: Aldosen: d, l, i-Mannoheptose, Glucoheptose, Galaheptose, Volemose.

Ketosen: Perseulose.

Einbasische Säuren: Heptonsäuren.

Siebenwertige methylierte Reihe:
Methylheptosen: Rhamnoheptose.

Achtwertige Reihe („Octosen"):
Zuckeralkohole: Mannooctit, α-Glucooctit.
Zucker: Aldosen: Mannooctose, α-Glucooctose, Galaoctose.

Neunwertige Reihe („Nonosen"):
Zuckeralkohole: Gluconpremature.
Zucker: Aldosen: Mannononose, Glucononose.
Einbasische Säuren: Mannonononsäure, Gluconononsäure.

Zehnwertige Reihe („Decosen"):
Zuckeralkohole: Glucodecit.
Zucker: Aldosen: Glucodecose.
Einbasische Säuren: Glucodeconsäure.

§ 2.

Kurze Charakteristik der natürlichen Zuckerarten und Zuckeralkohole. Methodische Hinweise.

Da man nun die Mehrzahl aller theoretisch möglichen Zuckerarten kennt, ist es auffallend, wie wenige dieser Verbindungen in den Pflanzen natürlich gebildet werden und vorkommen. Eigentlich ist es nur die d-Glucose und d-Fructose, welche in größeren Mengen frei in der Pflanze gefunden werden, während andere Zucker, wie d-Mannose, d-Galactose, von Pentosen die l-Arabinose und l-Xylose anscheinend nur in Kondensationsprodukten auftreten, oder wie die Rhamnose als Ester vieler aromatischer Pflanzenstoffe. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß wenigstens einige dieser Zucker ebenfalls noch in geringer Menge frei in Pflanzen gefunden werden dürften. Die Zuckeralkohole sind im allgemeinen die seltener auftretenden Stoffe; Mannit ist der verbreitetste Hexit. Bemerkenswert ist es, daß auch Heptite natürlich vorkommend beobachtet wurden, während Heptosen noch nicht nachgewiesen werden konnten.

So läuft die Charakteristik der natürlich in Pflanzen vorkommenden Zuckerarten wesentlich auf die Charakteristik des Trauben- und Fruchtzuckers hinaus. Da jedoch die anderen Hexosen und Pentosen dem Biochemiker bei seinen Arbeiten mit Pflanzenstoffen häufig als Abbaustoffe verschiedener Materialien in die Hände kommen, so seien auch diese Stoffe in die folgende Darstellung miteinbezogen.

Es liegt natürlich fern, eine erschöpfende Schilderung der chemischen Eigenschaften der Zucker zu geben, welche in den Rahmen der reinen Chemie fällt und deren ungeheueres Tatsachenmaterial in den Sammelwerken von Lippmann, Abderhalden und den Handbüchern der organischen Chemie mehrfach in ausgezeichneter Weise zur Darstellung gekommen ist. Doch sind genug Gesichtspunkte auf diesem Gebiete vorhanden, welche weitgehendes Interesse für die Biochemie besitzen, so daß wenigstens kurze Hinweise auch hier geboten erscheinen.

A. Die in Pflanzen vorkommenden Aldohexosen.

Hier kommt der Typus der Zucker überhaupt, der Traubenzucker vor allem in Betracht, welcher wohl als Bestandteil jedes Zell-

plasmas betrachtet werden darf. Er ist identisch mit einer großen Zahl früher als spezielle Zuckerarten beschriebener Glucosen: Phlorose, Crocose, dem Zucker des Populin, Salicin und vieler anderer Glucoside (**1**).

Wie alle natürlichen Zucker, ist der Traubenzucker optisch aktiv; er ist stark rechtsdrehend (**2**). Bis zu 14% Konzentration kann man nach LANDOLDT den SOXHLETschen Wert für die spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 52{,}85^0$ als konstant ansehen. Die Gegenwart mancher Metallsalze in alkalischer Lösung (Wismut, Kupfer, Uranylverbindungen) beeinflußt die Drehung stark (**3**). Zur Untersuchung sehr kleiner Flüssigkeitsquanten leistet die von E. FISCHER (**4**) ausgearbeitete Methodik der Mikropolarisation sehr gute Dienste. DUBRUNFAUT (**5**) entdeckte 1846 am Traubenzucker die seither für alle Aldosen und Ketosen als charakteristisch erkannte Erscheinung, daß der Anfangswert der Drehung frisch bereiteter wässeriger Lösungen (oder frisch abgespaltenen Zuckers) allmählich bis auf etwa den halben Betrag sinkt (Birotation, Multirotation, jetzt meist Mutarotation genannt). Das Wesen dieser Reaktion besteht, wie man besonders durch die Forschungen von TANRET (**6**) und ARMSTRONG (**7**) weiß, darin, daß Zucker in der Lösung in zwei stereoisomeren Lactonformen existiert, von denen die eine labil ist und allmählich in die stabile Form übergeht (TANRETS α- und β-Glucose).

$$CH_2OH\cdot CHOH\cdot \overset{\lceilO\rceil}{CH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot C}<^{H}_{OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2OH\cdot CHOH\cdot \overset{\lceilO\rceil}{CH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot C}<^{OH}_{H}$$

Experimentell gestützt ist diese Auffassung besonders durch die Tatsache, daß die beiden Traubenzuckermethylester, für die die Lactonformel bereits lange angenommen ist, bei der enzymatischen Spaltung die beiden stereoisomeren Glucoselactone geben. Die Umlagerung ist nach HUDSON (**8**) eine Reaktion erster Ordnung und wird durch erhöhte Temperatur beschleunigt, sowie durch Wasserstoffionen, ganz besonders aber durch OH-Ionen sehr

---

1) Vgl. E. SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ber. Chem. Ges., *26*, 942; Lieb. Ann., *278*, 349 (1893). J. KASTNER, Chem. Zentr. (1902), *II*, 383 (Crocose). H. TER MEULEN, Botan. Zentr., *101*, 600 (1906). — **2**) Die theoretisch verlangte Hemimorphie der Traubenzuckerkrystalle wurde von J. BECKE, Mon. Chem., *10*, 231 (1889), als tatsächlich, wie bei den aktiven Weinsäuren, bestehend nachgewiesen. BIOT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *4*, 90 (1817), entdeckte an Traubenzuckerlösungen die Drehung der Polarisationsebene durch gelöste Substanzen, nachdem er zwei Jahre zuvor dieses Phänomen bereits an einer „amorphen organischen Substanz" (Terpentinöl) beobachtet hatte. Ausführliche Daten über das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe bei P. WALDEN, Ber. Chem. Ges., *38*, 345 (1905). Molekulargröße und Drehungsvermögen: WALDEN, Ebenda, *39*, 658 (1906). T. S. PATTERSON, Ebenda, *38*, 4090 (1905). — **3**) H. GROSSMANN, Ztsch. Ver. Rübenzuckerind. (1905), p. 650, 1058; (1906) p. 1024. E. RIMBACH u. A. WEBER, Ztsch. physik. Chem., *51*, 473 (1906). Erhitzen mit Phosphatgemischen: HENDERSON, Journ. Biol. Chem., *10*, 3 (1911). — **4**) E. FISCHER, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *5*, 572 (1911). — **5**) DUBRUNFAUT, Compt. rend., *23*, 38; *42*, 228. — **6**) C. TANRET, Compt. rend., *120*, 1060 (1895); Bull. Soc. Chim. (3), *13*, 625 (1895); Ztsch. physik. Chem., *53*, 692 (1905). — **7**) E. FR. ARMSTRONG, Journ. Chem. Soc., *83*, 1305 (1903). ARMSTRONG u. ARUP, Proceed. Chem. Soc., *20*, 169 (1904). BEHREND u. ROTH, Lieb. Ann., *331*, 359 (1904). C. L. JUNGIUS, Ztsch. physik. Chem., *52*, 97 (1905). — **8**) C. S. HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 1571 (1908); *32*, 889 (1910). A. LEVY, Ztsch. physik. Chem., *17*, 301 (1895). Y. OSAKA, Ebenda, *35*, 661 (1900); Chem. Zentr. (1909) *II*, 347. Bezüglich anderer Zuckerarten: GROSSMANN u. BLOCH, Ztsch. Ver. deutsch. Zuckerind. (1912), p. 19. Umlagerung durch Pyridin: R. BEHREND, Lieb. Ann., *377*, 220 (1910).

energisch katalysiert; ein kleiner Zusatz von Alkali läßt die Umlagerung momentan zum Ablauf kommen, während die Reaktion sonst etwa 6 Stunden braucht. Neutralsalze haben keinen Einfluß. Mit der später zu erwähnenden Umlagerung der Glucose in andere stereoisomere Hexosen hat die Erscheinung der Mutarotation nichts zu tun (**1**).

Bezüglich der Verhältnisse von Lichtbrechung, Dichte, Diffusions vermögen, Löslichkeit des Traubenzuckers, die für den Biochemiker öfters größeres Interesse haben können (**2**), muß auf die chemischen Kompendien verwiesen werden. Genaue Untersuchungen über den osmotischen Druck von Traubenzuckerlösungen rühren von MORSE (**3**) her. Die Adsorptionserscheinungen an Zuckerlösungen bieten manches physiologische Interesse. Kaolin und Eisenoxydhydrat adsorbieren nach RONA und MICHAELIS (**4**) keinen Zucker. Bei Kohle ist jedoch die Adsorption merklich, obwohl Zuckerlösung sehr geringe Capillaraktivität besitzt. Knochenkohle adsorbiert etwa 0,7% ihres Gewichtes an Traubenzucker; ein 10%iger Zusatz von Aceton oder Essigsäure oder einer anderen stark oberflächenaktiven Lösung hebt die Zuckeradsorption auf. Bei den als „Adsorption" von Säure und Jod durch Zuckerlösung beschriebenen Erscheinungen dürfte es sich eher um chemische Veränderungen handeln (**5**).

Glucose ist als eine sehr schwach dissoziierte Säure aufzufassen. Die Dissoziationskonstante wurde von COHEN mit $5{,}9 \cdot 10^{-13}$, von MICHAELIS und RONA mit $5{,}2 \cdot 10^{-13}$ bestimmt (**6**). Infolgedessen setzt Glucose die OH'-Konzentration in Lösungen herab, wie man durch die Beeinflussung der Verseifung von Äthylacetat durch NaOH bei Zuckergegenwart nachweisen konnte (**7**).

Bei manchen Reaktionen verhält sich Traubenzucker rein wie ein mehrwertiger Alkohol. Pentaacetylglucose zeigt keine Aldehydeigenschaften. Auch in der Rubierythrinsäure enthält Glucose nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI (**8**) keine Aldehydgruppe, und man schreibt Glucosiden überhaupt in ihrem Zuckeranteil Lactonstruktur zu. Hingegen liefert Traubenzucker mit Natriumamalgam reduziert rein sechswertigen Alkohol: d-Sorbit; er verhält sich also nach Art der Aldehyde (**9**). IPATIEW (**10**) ist es gelungen, die Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck an Glucose durch Palladium zu katalysieren, und so glatt Sorbit zu erhalten. Kochen mit Zinkstaub, ebenso Elektrolyse rufen weitergehende Zersetzungen hervor (**11**).

Viele der mannigfachen Oxydationserscheinungen des Traubenzuckers haben für die Biochemie große Bedeutung. Bei höherer Temperatur in wässe-

---

1) Vgl. P. RABE, Ber. Chem. Ges., *43*, 2964 (1910). — **2**) Refraktometrie: L. M. TELMAN u. SMITH, Journ. Amer. Chem, Soc., *28*, 1476 (1906). Dichte: A. VIVIEN, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *23*, 48 (1905). Diffusionsverhältnisse: S. RYWOSCH, Ber. Botan. Ges., *29*, 204 (1911). Löslichkeit: O. GIROL, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *25*, 120 (1907). Kontraktion b. Auflösen v. Zucker: A. DÉMICHEL, Ebenda, *27*, 753 (1910). — **3**) H. N. MORSE u. FRAZER, Amer. Chem. Journ., *36*, 1 (1906); *37*, 324 u. 558 (1907). MORSE u. HOLLAND, Ebenda, *40*, 1 (1908). — **4**) P. RONA u. L. MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *16*, 489 (1909); für Kohle auch R. O. HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *60*, 79 (1909). — **5**) Säure: F. ROBINSON, Proceed. Cambridge Phil. Soc., *15*, 548 (1910). Jod: P. GRÉLOT, Journ. Pharm. et Chim., *24*, 154 (1906). — **6**) E. COHEN, Ztsch. physik. Chem., *37*, 69 (1901). OSAKA, Ebenda, *35*, 661 (1900). MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztsch., *47*, 457 (1912). — **7**) COHEN, Ztsch. physik. Chem., *5*, 8 (1890). — **8**) E. SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Chem. Zentr. (1894), *I*, 554. — **9**) FISCHER, Ber. Chem. Ges., *23*, 2133. J. MEUNIER, Compt. rend., *111*, 49 (1890). — **10**) WL. IPATIEW, Ber. Chem. Ges., *45*, 3224 (1912). Reduktion mit metall. Calcium: C. NEUBERG u. F. MARX, Biochem. Ztsch., *3*, 539 (1907). — **11**) W. LÖB, Biochem. Ztsch., *12*, 46 (1908); *17*, 132 (1909); *22*, 103 (1909). Zinkcarbonat: Ebenda, *12*, 78 (1908). Elektrolyse: NEUBERG, Ebenda, *7*, 527 (1908).

riger Lösung, besonders leicht in Gegenwart von OH-Ionen, erfolgt bereits partielle Oxydation unter Gelb- und Braunfärbung. Diese Eigenschaft wird in der bekannten Probe von MOORE und HELLER (1) zum Zuckernachweis benützt. Dabei bildet sich Acetol $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_3$ (2). Oxydation mit Brom, Chlor in verdünnter Lösung führt Traubenzucker glatt in die einbasische d-Gluconsäure über

$$COH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH + O = COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$$

Dies ist eine wichtige allgemeine Aldosenreaktion. Ketosen werden bei der gleichen Behandlung unverändert gelassen, so daß man darin ein diagnostisches Hilfsmittel zur Unterscheidung der Aldo- und Ketozucker besitzt (3). In saurer Lösung verläuft diese Reaktion bimolekular (4).

Wie BOUTROUX (5) nachwies, oxydiert Micrococcus oblongus Glucose ebenfalls zu Gluconsäure; ein anderer Mikrobe vermag Gluconsäure noch weiter zu Oxygluconsäure zu oxydieren. Diese Oxysäuren geben intensive Gelbfärbung mit verdünntem schwach-saurem Eisenchlorid (6). Durch Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung und bei Gegenwart von Eisensalz wird die Kohlenstoffkette des Traubenzuckers unter Bildung von CO_2, Glykolsäure, Ameisensäure, Oxymethylarabonsäure zerrissen (7). Die Oxydationskatalyse durch Platin ergab LOEW (8) Glucon- und Zuckersäure. Jedoch geht die Spaltung auch weiter. TRAUBE (9) fand bei Einwirkung von Platinmohr auf Glucose bei 150—160° Bildung von CO_2 und einer die LIEBENsche Jodoformprobe gebenden Substanz. J. DE MEYER (10) wies bei Behandlung von Glucose mit NaOH in Gegenwart von Platinschwamm nach: Milchsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, aber keine CO_2 und keinen Alkohol. Hingegen soll nach DUCLAUX (11) Zuckerlösung durch Sonnenlicht bei Gegenwart von Alkali unter Luftabschluß CO_2 und Alkohol liefern. NENCKI und SIEBER (12) entdeckten die interessante und wichtige Bildung von reichlich entstehender Milchsäure beim Erhitzen von Zuckerlösung in Gegenwart von Alkalien; Traubenzucker soll nach DUCLAUX nur d-Milchsäure liefern, während Fructose 50% l-Milchsäure ergibt. MEISENHEIMER (13) fand bei Glucose und Fructose Milchsäure zu 50% Ausbeute, bei Galactose nur 20%; außerdem entstanden Ameisensäure und Polyoxysäuren, sicher aber nicht Glykolsäure, Oxalsäure, Glykol oder Glycerin.

Kalkhydratlösung löst Glucose reichlich auf; bei längerem Stehen färbt sich die Flüssigkeit braun. Es entsteht vermutlich nach vorherigem Zerfall des Zuckers und andersartiger Kondensation der Spaltstücke, neben anderen Produkten, Saccharin, wahrscheinlich ein γ-Lacton der Saccharinsäure (14):

---

1) J. MOORE, The Lancet, *2*, 26 (1844). F. HELLER (1844). — 2) EMMERLING u. LOGES, Pflüg. Arch., *24*, 184 (1881). — 3) VOTOČEK u. NEMEČEK, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *34*, 399 (1910). — 4) Kinetik: VOTOČEK u. NEMEČEK, Ebenda, *34*, 237 (1909). H. BUNZEL u. MATTHEWS, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 464 (1909); Journ. Biol. Chem., *7*, 157 (1910); Amer. Journ. Physiol., *21*, 23 (1908). — 5) BOUTROUX, Compt. rend., *102*, 924 (1886); *104*, 369 (1887); *127*, 1224 (1898). O. RUFF, Ber. Chem. Ges., *32*, 2269 (1899). — 6) A. BERG, Bull. Soc. Chim. (3), *31*, 1216 (1904). — 7) H. A. SPOEHR, Amer. Chem. Journ., *43*, 227 (1910). — 8) O. LOEW, Ber. Chem. Ges., *23*, 678. — 9) M. TRAUBE, Ebenda, *7*, 115. — 10) J. DE MEYER, Biochem. Zentr., *12*, 774 (1911). — 11) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *10*, 168 (1896). Vgl. auch H. ZIKES, Zentr. Bakt., II, *12*, 292 (1904). — 12) M. NENCKI u. N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., *24*, 498 (1881); *26*, 1 (1882). KILIANI, Ber. Chem. Ges., *15*, 136 (1882). DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, 8 (1894). — 13) J. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *41*, 1009 (1908). — 14) Saccharin: SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *13*, 2212 (1880). KILIANI, Ebenda, *15*, 2953 (1882); *38*, 2667 (1905); *41*, 158 (1908). WINDAUS, Chem.-Ztg., *29*, 564 (1905).

$$\underset{CH_3}{\overset{CO}{}}\!>C(OH)\cdot CHOH\cdot CH\cdot CH_2OH \quad (\text{CO—O—CH Ringschluss})$$

Ein anderer interessanter Zerfallsprozeß mit nachfolgender Kondensation betrifft die zuerst von WINDAUS und KNOOP (1) beobachtete Bildung von Methylimidazol $CH\begin{matrix}\diagup NH-C\cdot CH_3\\ \quad\quad \| \\ \diagdown N\text{——}CH\end{matrix}$ aus Traubenzucker beim Behandeln mit Ammoniak unter Zusatz von Zinkhydroxyd oder Kalilauge. Sowohl bei der Saccharinbildung wie bei der anderen Reaktion dürfte nach WINDAUS zunächst Spaltung der Glucose zu Glycerinaldehyd, Umlagerung des letzteren zu Methylglyoxal anzunehmen sein, worauf Methylglyoxal sich mit Glycerinaldehyd zu Saccharinsäure umsetzen, resp. mit Formaldehyd $+ NH_3$ Methylimidazol liefern könnte.

Saccharinsäure:

$$\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix}\!>C(OH)\cdot(CHOH)_2\cdot CH_2OH \leftarrow \begin{matrix}COH\\CH_3\end{matrix}\!>CO \text{ und } COH\cdot CHOH\cdot CH_2OH$$

Methylglyoxal:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\ \\ COH\end{matrix} + 2\,NH_3 + COH_2 \rightarrow \begin{matrix}CH_3-C-NH\\ \| \\ CH-N\end{matrix}\!>CH + 3\,H_2O$$

Salpetersäure oxydiert Traubenzucker zu der zweibasischen d-Zuckersäure, deren gut krystallisierendes γ-Lacton

$$\begin{matrix} & OH & H & OH & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ COOH\cdot & C\cdot & C\cdot & C\cdot & C\cdot & C:O \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & H & H & OH & H & \end{matrix} \quad (\text{Lactonring: } C_3\text{—O—}C_6)$$

zur Identifizierung der d-Glucose Verwendung finden kann (2); die Reduktion dieses Lactons gibt nach BOUTROUX (3) eine Ketonsäure $C_{12}H_{10}O_{14}$. Nach NEUBERG (4) entsteht bei der HNO_3-Oxydation des Traubenzuckers auch noch eine bedeutende Menge einer Carbonylsäure der C_6-Reihe, welche die für alle Carbonylsäuren charakteristische Reaktion mit HCl-Naphthoresorcin intensiv gibt. d-Zuckersäure ist nach GORTER (5) ein bisher isoliertes merkwürdiges natürliches Vorkommnis im Milchsaft von Ficus elastica, wo sie sich als Mg-Salz findet.

Zwischen Gluconsäure und Zuckersäure steht die biochemisch wichtige Aldehydsäure $COH\cdot(CHOH)_4\cdot COOH$ oder Glucuronsäure. Deren gut krystallisierendes Lacton, das Glucuron:

$$\begin{matrix} & OH & H & OH & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ COH\cdot & C\cdot & C\cdot & C\cdot & C\cdot & C:O \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & H & H & OH & H & \end{matrix} \quad (\text{Lactonring: } C_3\text{—O—}C_6)$$

---

1) A. WINDAUS u. F. KNOOP, Hofmeist. Beitr., *6*, 392 (1905); Ber. Chem. Ges., *38*, 1166 (1905); *39*, 3886 (1906); *40*, 799. K. INOUYE, Ebenda 1890 (1907). — 2) GANS, STONE u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *21*, 2148 (1888); Landw. Versuchsst., *39*, 408 (1891). — 3) L. BOUTROUX, Compt. rend., *111*, 185 (1890). — 4) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *28*, 355 (1910). — 5) K. GORTER, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *31*, 281 (1912).

darstellbar ist und aus Zuckersäurelacton durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten wird. Während man diese Aldehydsäure aus dem tierischen Harne schon lange kennt, wo sie als Paarling nach Verfütterung zahlreicher hydroaromatischer und aromatischer, aber auch aliphatischer Stoffe reichlich auftritt, ist sie im Pflanzenreiche erst in neuester Zeit, nachdem auf die hohe Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens aufmerksam gemacht wurde (**1**), zuerst als Paarling im Glycyrrhizin durch GOLDSCHMIEDT (**2**), durch SMOLENSKI (**3**) in der Zuckerrübe und durch DMOCHOWSKI und TOLLENS (**4**) im Blumenkohl aufgefunden worden. Offenbar handelt es sich um eine weiter verbreitete Pflanzensubstanz. Als qualitative Erkennungsproben auf Glucuron benützt man die intensive Rotfärbung mit HCl und Naphthoresorcin nach TOLLENS (**5**), eine übrigens allen Carbonylsäuren zukommende Reaktion; die Grünfärbung mit α-Naphthol und H_2SO_4 nach GOLDSCHMIEDT (**6**) (nur bei Abwesenheit von Nitraten beweisend); die reichliche Furfurolbildung nach Kochen mit HCl (**7**); auch die Isolierung als Osazon (s. u.) läßt sich verwenden (**8**). Glucuronsäure und manche ihrer Verbindungen reduzieren alkalische Kupferlösung. Die Säure selbst ist rechtsdrehend, die Verbindungen jedoch sind linksdrehend. Nach JOLLES (**9**) werden kleine Mengen von Glucuronsäure auch bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Glucose bei 37° C gebildet. In den Verbrennungsgasen von Zucker fand TRILLAT (**10**) Formaldehyd, Acet- und Benzaldehyd, Aceton, Methylalkohol, Essigsäure und Phenolderivate.

Die wohl gleichfalls den Oxydationswirkungen anzureihende zersetzende Wirkung von Licht auf Glucoselösungen ist besonders von BERTHELOT (**11**) in neuester Zeit unter Benützung intensiver ultravioletter Bestrahlung als Photolyse näher beschrieben worden. Glucose und andere Aldosen, zerfallen merklich erst durch die Strahlen des mittleren Ultraviolett der Wellenlänge λ 0,30—0,25 μ, während Ketosen schon im beginnenden Ultraviolett ($\lambda > 0,30\ \mu$) zersetzt werden. Die Zuckeralkohole widerstehen allen Strahlen von $\lambda > 0,25\ \mu$. Die Aldosen liefern 2 Vol. CO auf 1 Vol. H, die Ketosen nur CO, die Zuckeralkohole gleiche Volumina CO und H. Sodann wird die Lösung sauer, reduziert Fehling in der Kälte, spaltet CH_4 und CO_2 ab und enthält Formaldehyd und Methylalkohol. Nach JODLBAUER (**12**) ist Gegenwart fluorescierender Farbstoffe auf die Photolyse von Zucker ohne Effekt.

---

1) Vgl. Biochemie, 1. Aufl., *I*, 202. — **2**) G. GOLDSCHMIEDT, Ztsch. physiol. Chem., *65*, 389 (1910). — **3**) K. SMOLENSKI, Ebenda, *71*, 266 (1911). — **4**) R. DMOCHOWSKI u. TOLLENS, Journ. f. Landw. *58*, 27 (1910). — **5**) B. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *41*, 1788 (1908). C. TOLLENS, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 115 (1908); Münch. med. Woch.schr., *56*, 652 (1909). NEUBERG, Biochem. Ztsch., *24*, 436 (1910); *44*, 502 (1912). TOLLENS, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *2*, 68 (1909); ebenda, p. 101. — **6**) GOLDSCHMIEDT, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 194 (1910). UDRÁNSZKY, Ebenda, *68*, 88 (1910). Codeinreaktion: DENIGÈS, Biochem. Zentr., *10*, 686 (1910). — **7**) C. TOLLENS, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 95 (1909). LEFÈVRE u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *40*, 4513 (1907). — **8**) C. NEUBERG u. SANEYOSHI, Biochem. Ztsch., *36*, 56 (1911). A. JOLLES, Ber. Chem. Ges., *45*, 3280 (1912). GOLDSCHMIEDT u. ZERNER, Ebenda, *46*, 113 (1913). — **9**) A. JOLLES, Biochem. Ztsch., *34*, 242 (1911); Mon. f. Chem., *32*, 623 (1911). — **10**) A. TRILLAT, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 2042; Bull. Assoc. Chim. Sucr., *23*, 649 (1906). Ein wenig Formaldehyd entsteht schon beim Erhitzen von Glucose auf etwas über 100°: RAMSAY, Chem. News, *98*, 288 (1908). — **11**) BERTHELOT u. GAUDECHON, Compt. rend., *151*, 395, 478 (1910); *153*, 383 (1911); *155*, 401, 831, 1153 (1912); *156*, 68 (1913). H. BIERRY, V. HENRI u. RANC, Ebenda, *151*, 316 (1910). HENRI u. RANC, Ebenda, *154*, 1261 (1912). P. MAYER, Biochem. Ztsch., *32*, 1 (1911). — **12**) T. KUDO u. A. JODLBAUER, Arch. internat. Pharm. et Thér., *19*, 229 (1910).

Traubenzucker reduziert leicht eine große Zahl von Kohlenstoffverbindungen, was insbesonders von der Entfärbung vieler Farbstoffe bekannt ist und praktisch benützt wird. So wird Safranin von alkalischer Traubenzuckerlösung beim Kochen entfärbt (**1**), ebenso Methylenblau (**2**) und Indigotin. Malachitgrün (Zinksalz) und Strontiumhydroxyd geben zusammen eine schwach rosa Lösung; mit Zucker gekocht tritt Grünfärbung ein [CLACHER (**3**)]. Die Entstehung von Indigotin bei der Reduktion von o-Nitrophenylpropiolsäure bei Gegenwart von Na_2CO_3 läßt sich bequem zum Zuckernachweis verwenden (**4**). Pikrinsäure wird von Glucose zur rotgefärbten Pikraminsäure reduziert.

Eine Reihe von Farbenreaktionen der Glucose betrachtet man seit langem als „Furfurolreaktionen" des Traubenzuckers, doch ist der Reaktionsmechanismus erst in neuerer Zeit vollkommen aufgeklärt worden. FOERSTER (**5**) hat festgestellt, daß die Rotfärbung von Fuselöl mit Anilin + HCl durch beigemengtes Furfurol bedingt wird, und er wies auch nach, daß sich Furfurol bei Destillation von Zucker und Kohlenhydraten mit Säuren bilde, was GUYARD (**6**) bestätigte. SCHIFF (**7**) gab zum Furfurolnachweis eine Mischung von Xylidin, Eisessig und etwas Alkohol an. MYLIUS (**8**) zeigte, daß die bekannte PETTENKOFERsche Gallensäurereaktion (**9**) mit Rohrzucker + H_2SO_4 auf eine Farbenreaktion des aus dem Zucker abgespaltenen Furfurols hinausgeht. UDRANSZKY (**10**) lieferte ein umfangreiches Verzeichnis jener Stoffe, welche mit Furfurol + H_2SO_4 Farbenreaktionen geben. Die von IHL (**11**) und von MOLISCH (**12**) herrührende kirschrote Reaktion von Zucker und Zuckerderivaten mit α-Naphthol (oder Thymol) und konz. H_2SO_4 schließt sich nach UDRANSZKY hier an. Die Reaktion nach IHL-MOLISCH hat sich als wertvolles diagnostisches Hilfsmittel bei der Feststellung von Kohlenhydratgruppen in zusammengesetzten organischen Verbindungen, z. B. Eiweißstoffen, eingebürgert. Nach NEUBERG (**13**) gelingt sie außer mit Hexosen auch mit Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, l-Erythrose, i-Tetrose, d-Lyxose, d-Oxygluconsäure, Aldehydschleimsäure und Formose. VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (**14**) haben nachgewiesen, daß Glucose unter dem Einflusse starker Schwefelsäure zunächst Oxymethylfurfurol $C_6H_6O_3$ liefert, und dieses unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und die lange bekannte Lävulinsäure zerfällt:

Oxymethylfurfurol $C_6H_6O_3 + 2\,H_2O = H \cdot COOH + C_5H_8O_3$ (Lävulinsäure).

---

1) L. CRISMER, Chem. Zentr. (1888), *II*, 1510. Zur quantitativen Bestimmung: HASSELBALCH u. LINDHARD, Biochem. Ztsch., *27*, 273 (1910). — **2**) A. WOHL, Chem. Zentr. (1888), *I*, 739. WENDER, Ebenda (1893), *II*, 670. — **3**) W. CLACHER, Internat. Sugar Ind., *14*, 461 (1912). — **4**) J. FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., *28*, 193 (1843). BAEYER, Ber. Chem. Ges., *14*, 1741 (1880). HOPPE SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *17*, 83. ARNOLD, Chem. Zentr. (1902), *II*, 232. — **5**) K. FOERSTER, Ber. Chem. Ges., *15*, 230, 322 (1882). — **6**) A. GUYARD, Bull. Soc. Chim., *41*, 289 (1887). — **7**) H. SCHIFF, Ber. Chem. Ges., *20*, 540 (1887). — **8**) H. MYLIUS, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 492 (1887). — **9**) M. PETTENKOFER, Lieb. Ann., *52*, 90 (1844). — **10**) L. v. UDRANSZKY, Ztsch. physiol. Chem., *12*, 358 (1888). — **11**) A. IHL, Chem.-Ztg. (1885), p. 231, 451, 485. IHL u. A. PECHMANN, Ber. österr. Ges. Förder. chem. Industr. (1884), p. 106. — **12**) H. MOLISCH, Mon. Chem., *7*, 198 (1886); Dingl. Polytechn. Journ., *261*, 135 (1886). Die Reaktion wird heute meist als „Reaktion von MOLISCH" benannt. — **13**) C. NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *31*, 564 (1901). Über die Reaktion auch B. REINBOLD, Pflüg. Arch., *103*, 581 (1904). — **14**) A. VAN EKENSTEIN u. J. BLANKSMA, Chem. Weekbl., *6*, 217 (1909); *7*, 387 (1910); Chem. Zentr. (1910), *II*, 292; Ber. Chem. Ges., *43*, 2355 (1910). KIERMAYER, Chem.-Ztg. (1895), p. 1004. VILLE u. DERRIEN, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 895 (1909). H. FENTON, Ber. Chem. Ges., *43*, 2795 (1910). OST u. BRODTKORB, Chem.-Ztg. (1911), *35*, 1125. ANGELICO u. COPPOLA, Gazz. Chim. Ital., *42*, II, 583 (1912).

Das Oxymethylfurfurol ist die Ursache der erwähnten verschiedenen Farbenreaktionen von Glucose mit starker Säure und Phenolen. Als Konstitutionsformel des hier gebildeten Stoffes kommt von den drei möglichen Isomeren ausschließlich jene des ω-Oxymethylfurfurols

```
             HC   CH
              ||  ||
HO·CH₂·C\    /C·COH
          O
```

in Betracht.

Pentosen (und Glucuronsäure) liefern unter den gleichen Verhältnissen Furfurol, Methylpentosen hingegen Methylfurfurol. Von hierher gehörigen Zuckerreaktionen sei noch erwähnt die Rotfärbung beim Erwärmen von Natriummalonester in Alkohol bei Gegenwart von Bromwasserstoff: beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser entsteht blaue Fluorescenz [FENTON (**1**)]. Diese Reaktion beruht auf der Bildung von Brommethylfurfurol. Farbenreaktionen treten ferner auf mit Indol, Carbazol [FLEIG (**2**)], Methylindol [GNEDZA (**3**)], Orcin [NEUMANN (**4**)]. Allgemeinere Betrachtungen über diese Reaktionen vergleiche man bei GUÉRIN (**5**) und STEENSMA (**3**).

Zuckeroxydation durch inorganische sauerstoffhältige Verbindungen hat insbesonders in der Reduktion von Metalloxydsalzen hervorragende praktische Bedeutung. Bekannte Erscheinungen sind die Rötung beim Eindampfen von Glucoselösung mit arsensauren Salzen (**6**), die Schwärzung alkalischer Wismutlösungen oder von Suspensionen basischen Wismutnitrates bei Gegenwart von NaOH (**7**). Auch Bleisalze, molybdänsaures Ammonium, welches letztere blaue Färbung gibt, sind anwendbar (**8**). So wie andere Aldehyde wirkt Traubenzucker auf $AgNO_3$ in ammoniakalischer Lösung stark reduzierend. Goldchlorid wird mit violetter Farbe reduziert, und Belichtung beschleunigt den Prozeß (**9**). Alkalische Quecksilberlösung wird grau gefällt; eine bekannte Quecksilbermethode zur quantitativen Zuckerbestimmung rührt von SACHSSE (**10**) her. Eisenchlorid unter Zusatz von Na_2CO_3 und Natriumtartrat gibt mit Glucose erhitzt eine dunkelbraune Fällung (**11**). Auch alkalische Nickel- oder Kobaltlösung läßt sich zum Zuckernachweise gebrauchen (**12**).

Das wichtigste Reagens ist jedoch alkalische Kupferlösung, deren Reduzierbarkeit durch Glucose 1815 durch VOGEL (**13**) entdeckt wurde. TROMMER (**14**) stellte fest, daß Traubenzucker, nicht aber Rohrzucker redu-

---

1) H. J. FENTON, Proceed. Cambridge Phil. Soc., *14*, 24 (1907). — **2**) C. FLEIG, Journ. Pharm. et Chim. (6), *28*, 385 (1908). — **3**) J. GNEDZA, Compt. rend., *148*, 485 (1909). Vgl. auch STEENSMA, Biochem. Ztsch., *8*, 203 (1908). Spectroskopie: E. PINOFF, Ber. Chem. Ges., *38*, 3308 (1905). — **4**) A. NEUMANN, Berlin. klin. Woch.schr. (1904), p. 1073. — **5**) G. GUÉRIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *21*, 14 (1905). — **6**) L. ELSNER, Schweigg. Journ., *61*, 350 (1831). — **7**) BÖTTGER, Journ. prakt. Chem., *70*, 432. Quantitative Methode von E. NYLANDER, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 175 (1884). GOLDSOBEL u. SONNENBERG, Chem. Zentr. (1910), *II*, 1095. — **8**) Bleizucker als Zuckerreagens: M. RUBNER, Ztsch. Biol., *20*, 397 (1885). Molybdat: VENTRE, Chem. Zentr. (1902), *II*, 1555. POZZI-ESCOT, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *27*, 179 (1910). — **9**) VANINO, Koll. Ztsch., *2*, 51 (1908). — **10**) R. SACHSSE, Sitz.ber. Naturf. Ges. Leipzig, *4*, 22 (1877). KNAPP, Lieb. Ann., *154*, 252. — **11**) LOEWENTHAL, Journ. prakt. Chem., *73*, 71. J. H. LONG, Chem. Zentr. (1897), *II*, 894. — **12**) SOLLMANN, Zentr. Physiol., *15*, 34 u. 129 (1901). PAPASOGLI u. DUPONT, Chem. Zentr. (1895), *II*, 663. — **13**) VOGEL, Schweigg. Journ. Chem., *13*, 162 (1815). — **14**) TROMMER, Lieb. Ann., *39*, 360 (1841).

zierend wirkt. BARRESWIL (1) erfand den Zusatz von weinsaurem Salz zur Verhütung des $Cu(OH)_2$-Niederschlages. FEHLING (2) verdankt man die Einführung des Seignette-Salzes, sowie die ersten Grundlagen zur quantitativen Anwendung der Kupferreduktionsmethodik. SACHS wendete noch die „TROMMERsche Probe“ bei seinen mikrochemischen Untersuchungen an. A. MEYER (3) gab eine gute Modifikation der FEHLINGschen Probe zu mikroskopischen Zwecken. Bei Luftabschluß wird die FEHLINGsche Probe viel empfindlicher und gelingt bei mehrtägigem Stehen selbst bei Zimmertemperatur (4). Durch Anwesenheit von Pepton und anderen organischen Substanzen wird wieder die Empfindlichkeit der Probe stark herabgesetzt, worauf beim Nachweise sehr geringer Zuckermengen Rücksicht zu nehmen ist (5).

Als Oxydationsprodukte treten beim Erhitzen von Traubenzucker mit alkalischer Kupferlösung (nach vorheriger partieller Überführung in isomere Hexosen) auf: Gluconsäure, Mannonsäurelacton, aber keine Pentonsäuren [NEF (6)], nach HABERMANN und HÖNIG (7) sodann CO_2, HCO_2H, Glykolsäure und andere nicht näher festgestellte Säuren. Verdünntes alkalisches Silberoxyd erzeugt nach NEF Bildung von CO_2, H·COOH, Oxalsäure. Bei Anwendung von Kupferacetat werden nur sehr kleine Zuckermengen vollständig oxydiert (8).

Mit Kupferoxydhydrat läßt sich Glucose gänzlich ausfällen [SALKOWSKI (9)]. Zahlreiche Abänderungen der Kupfermethode haben sich als sehr brauchbar erwiesen: Kupferacetat [BARFOED, WORM-MÜLLER (10)]; Kupfercarbonat [SOLDAINI, OST (11)]; Kupfersulfat und Natriumcitrat [BENEDICT (12)]; Kupferlactat [CARREZ (13)].

SOXHLET (14) zeigte 1878, daß die frühere Annahme, wonach 1 Äquiv. Glucose 10 Äquiv. CuO reduziere, unrichtig ist, und daß vielmehr 1 Gewichtsteil Zucker je nach dem Kupferreichtum der Lösung ganz verschiedene Mengen CuO reduziert.

1880 gab SOXHLET die Vorschriften zu der in der Folge so allgemein angewendeten Titriermethode, welche sich in allen analytischen Handbüchern ausführlich dargestellt findet und bei genauester Erfüllung der Vorschriften ihres Autors höchst verläßliche Resultate gibt. SOXHLET wies ferner nach, daß nicht alle Zuckerarten gleich stark reduzieren. Eine genaue

---

1) A. BARRESWIL, Journ. Pharm. et Chim. (3), *6*, 301 (1844). Vgl. auch B. HERSTEIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 779 (1910). — 2) H. FEHLING, Lieb. Ann., *72*, 106 (1849); *106*, 75 (1858). Herstellung von FEHLINGscher Lösung: H. PELLET, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr. (1906), p. 1012. Wirksamer Bestandteil: FR. MARRE, Rev. gén. Chim. (7), *8*, 256 (1905). Komplexe Cu-Verbindungen: PICKERING, Journ. Chem. Soc., *101*, 1614 (1912). — 3) A. MEYER, Ber. Botan. Ges., *3*, 332 (1885). — 4) J. MOITESSIER, Soc. Biol., *60*, 435 (1906). — 5) J. LEWINSKI, Berlin. klin. Woch.schr., *43*, 125 (1906). A. BERNARDI, Biochem. Ztsch., *41*, 160 (1912). — 6) J. U. NEF, Lieb. Ann., *357*, 214 (1908). — 7) J. HABERMANN u. M. HOENIG, Mon. f. Chem., *5*, 208 (1884). — 8) HINKEL u. SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 1744 (1907). MATTHEWS u. MC GUIGAN, Amer. Journ. Physiol., *19*, 199 (1908). — 9) SALKOWSKI, Pflüg. Arch., *5*, 220 (1872). YOSHIMOTO, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 425 (1908). — 10) C. BARFOED, Ztsch. analyt. Chem., *12*, 27 (1873). WORM-MÜLLER, Pflüg. Arch., *16*, 551 (1878). SJOLLEMA, Chem.-Ztg., *21*, 739 (1897). HINKEL u. SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 1744 (1907). — 11) A. SOLDAINI, Ber. Chem. Ges., *9*, 1126 (1876). H. OST, Ebenda, *23*, 1035 (1890). WOOD u. BERRY, Chem. Zentr. (1903), *I*, 1378. — 12) ST. R. BENEDICT, Journ. Biol. Chem., *5*, 485 (1909). N. SCHOORL, Chem. Weekbl., *9*, 678 (1912). — 13) C. CARREZ, Ann. Chim. anal. appl., *14*, 332 (1909). — 14) F. SOXHLET, Chem. Zentr. (1878), p. 219; Journ. prakt. Chem., *21*, 227 (1880). Titration: REPITON, Monit. scient. (4), *21*, II, 451 (1907). CONTI, Boll. Chim. Farm., *46*, 609 (1907). MENGHÉRT, Deutsch. med. Wochenschr. (1908), p. 1544.

gewichtsanalytische Kupfermethode gab ALLIHN (1), und PFLÜGER (2) hat dieselbe wesentlich verbessert. Hier wird das ausgeschiedene Cu_2O als solches getrocknet und gewogen. Früher war es vielfach üblich, eine Reduktion zu Cu vorzunehmen. In neuerer Zeit wurde eine Anzahl trefflicher Methoden ausgearbeitet, welche einen Überschuß an zugesetzter Kupferlösung zur Voraussetzung haben, und das nicht reduzierte Kupfersalz in der genau hergestellten FEHLINGschen Lösung bestimmen. Hierher gehört die Methode von IVAR BANG (3), wobei der Kupferoxydsalzrest mit Hydroxylaminsulfat bis zur Entfärbung titriert wird (sehr einfach und sicher); die Methoden von LEHMANN (4), LAVALLE (5), BENEDICT (6) u. a. Das Prinzip der ausgezeichneten Methode von PAVY (7) beruht auf der Verhinderung der Ausscheidung des reduzierten Cu_2O durch Zusatz von Ammoniak; man bemißt den Endpunkt der Reaktion nach der gänzlichen Entfärbung der tiefblauen Lösung durch den Zuckerzusatz. KJELDAHLS (8) sehr scharfe Methode beruht auf der jodometrischen Bestimmung des durch Oxydation von 1 Mol Zucker gebildeten Säureäquivalentes. BERTRAND (9) löst das abgeschiedene Cu_2O in einer schwefelsauren Lösung von Ferrisulfat und titriert das gebildete $FeSO_4$ mit Kaliumpermanganat. Auch bei den besten Methoden kommt es sehr auf die richtige Konzentration der Zuckerlösung an, als welche meist 0,2% gelten kann (10). Anwesenheit von Alkohol ist bei Zuckerbestimmungen zu vermeiden wegen Esterbildung (11). Eine Zuckerbestimmungsmethode mit alkalischer Permanganatlösung durch Ermittlung der gebildeten Oxalsäure haben GREIFENHAGEN und KÖNIG (12) ausgearbeitet.

Von den Aldehydreaktionen des Traubenzuckers ist vor allem seine Fähigkeit wichtig, sich mit Phenylhydrazin $NH_2—NH—C_6H_5$ leicht zu verbinden. Die Umsetzung erfolgt bei Wasserbadtemperatur rasch sowohl mit der freien flüssigen Base als durch Umsetzung mit deren krystallisierten Salzen. Je nach der angewendeten Hydrazinmenge erhält man zwei Reihen von Verbindungen mit Aldosen:

1. Hydrazone, welche durch Verbindung von 1 Äquiv. Zucker und 1 Äquiv. Phenylhydrazin entstehen. Glucose-Phenylhydrazon $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ in Wasser leicht löslich, existiert in mindestens zwei stereo-isomeren Formen (13).

2. Osazone, entstehend durch Verbindung von 2 Äquiv. Phenylhydrazin mit 1 Äquiv. Zucker, auch in der Wärme in Wasser wenig löslich und gut

---

1) ALLIHN, Journ. prakt. Chem., *22*, 55. — 2) PFLÜGER, Pflüg. Arch., *69*, 399 (1898). MUNSON u. WALKER, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 663 (1906). — 3) IV. BANG, Biochem. Ztsch., *2*, 270 (1907); *11*, 538 (1908). H. JESSEN-HANSEN, Ebenda. *10*, 249 (1908); C. r. Lab. Carlsberg, *7*, 218 (1909). — 4) K. B. LEHMANN, Chem. Zentr. (1897), *II*, 233. RUPP u. F. LEHMANN, Arch. Pharm., *247*, 516 (1910). F. LEHMANN, Diss. (Marburg 1908). GRIMBERT, Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 105 (1913). — 5) FR. P. LAVALLE, Chem.-Ztg., *30*, 1301 (1907); Ber. Chem. Ges., *38*, 2170 (1905). — 6) BENEDICT, Journ. Biol. Chem., *9*, 57 (1911). MAQUENNE, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 926 (1898). — 7) PAVY, Physiol. of the Carbohydrates (London 1894). VERNON, Journ. of Physiol., *28*, 156 (1902). KUMAGAWA u. SUTO, Festschr. f. SALKOWSKI (1904), p. 211. — 8) KJELDAHL, Carlsberg Labor. Med. (1895), p. 4; Chem.-Ztg., *19*, Rep. 218; Ztsch. analyt. Chem., *35*, 344 (1896). JESSEN-HANSEN, Carlsberg Labor. (1899), p. 193. R. O. HERZOG u. HÖRTH, Ztsch. physiol. Chem., *60*, 152 (1909). — 9) G. BERTRAND, Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 1285 (1906). M. ROSENBLATT, Biochem. Ztsch., *43*, 478 (1912); Bull. Sci. Pharm., *19*, 411 (1912). BEYERSDORFER, Ztsch. ges. Brauwes., *35*, 556 (1912). — 10) KINOSHITA, Biochem. Ztsch., *9*, 208 (1908). — 11) TALON, Ann. Chim. anal., *11*, 244 (1906). — 12) W. GREIFENHAGEN, J. KÖNIG u. A. SCHOLL, Biochem. Ztsch., *35*, 169 (1911). — 13) R. BEHREND, Lieb. Ann., *353*, 106 (1907); *362*, 78 (1908). A. HOFMANN, Ebenda, *366*, 277 (1909). BEHREND u. REINSBERG, Ebenda, *377*, 189 (1910). RECLAIRE, Ber. Chem. Ges., *41*, 3665 (1908).

krystallisierend. Für d-Glucose kommt ausschließlich das Glucosazon als diagnostisches Hilfsmittel in Betracht. 1 g Traubenzuckeranhydrid gibt nach dem Verfahren von MAQUENNE (**1**) genau 0,32 g Osazon, was zur quantitativen Glucosebestimmung benützt werden kann. Mit der Osazonprobe lassen sich noch 0,03—0,05% Traubenzucker sicher erkennen (**2**). Das in sternförmig angeordneten feinen Nadeln krystallisierende d-Glucosazon schmilzt in ganz reinem Zustand je nach der Art des Erhitzens zwischen 205 und 217° C (**3**). Die Osazone lösen sich merklich in Aminosäuren, Säureamiden und manchen heterocyklischen Verbindungen [NEUBERG (**4**)]. Wichtig ist die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Osazonlösungen; als Lösungsmittel empfiehlt sich hierzu besonders Pyridinalkohol (**5**). Beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin, Natriumacetat und Alkali gibt Zucker eine rotviolette Färbung (**6**). Kalte konzentrierte HCl, aber auch Benzaldehyd spaltet Phenylosazone in Phenylhydrazin und Glucosone [FISCHER (**7**)]. Das d-Glucoson ist ein Aldehyd der Fructose: $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot COH$. Die Osazonprobe wurde wiederholt auch zu mikrochemischen Zwecken herangezogen (**8**). Außer Phenylhydrazin ist eine ganze Reihe seiner Substitutionsprodukte zur Abscheidung des Traubenzuckers ebenso gut oder noch besser verwendbar, so Benzylphenylhydrazin, Allylphenylhydrazin (**9**), Äthyl- und Methylphenylhydrazin (**10**); die Hoffnung Glucose von Fructose auf diesem Wege nebeneinander nachweisen zu können, hat sich bisher nicht erfüllt, da beide Zucker mit den Hydrazinverbindungen zu reagieren pflegen; ferner wurden verwendet Diphenylhydrazin (**11**), Benzhydrazin und p-Brombenzhydrazin (**12**); mit Diphenylmethandimethyl-dihydrazin reagiert Glucose im Gegensatz zu Mannose und Galactose sehr träge (**13**).

Traubenzucker gibt auch die Aldehydreaktion mit Diazo-Benzolsulfosäure (**14**): man fügt die mit verdünntem Alkali versetzte Zuckerlösung und ein Körnchen Natriumamalgam zu dem Reagens (1 Teil Diazo-Benzolsulfosäure, 60 Teile kaltes Wasser mit ein wenig NaOH) und läßt 10—20 Minuten stehen, worauf sich die Lösung rotviolett färbt. Auch alkalische m-Dinitrobenzollösung gibt mit Glucose Violettfärbung (**15**). Hingegen gelingt die Aldehydreaktion mit Fuchsin + Natriumbisulfit bei Glucose und Fructose nicht. Semicarbazone der Hexosen wurden durch MAQUENNE und GOODWIN (**16**) dargestellt.

---

1) MAQUENNE, Compt. rend., *112*, 799. — **2**) E. SALKOWSKI, Arbeit. Pathol. Inst. Berlin (1906), p. 573. SHERMAN u. WILLIAMS, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 629 (1906). BIERRY, HENRI u. RANC, Soc. Biol., *70*, 877 (1911). — **3**) FR. TUTIN, Proc. Chem. Soc., *23*, 250 (1907). E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *41*, 73 (1908). — **4**) NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *29*, 274 (1900). — **5**) NEUBERG, Ber. Chem. Ges., *32*, 3384 (1899). — **6**) E. RIEGLER, Zentr. Physiol., *15*, 180 (1901). — **7**) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *21*, 2631 (1888); *22*, 87 (1889). FISCHER u. FR. ARMSTRONG, Ebenda, *35*, 3141 (1902). P. MAYER, Biochem. Ztsch., *40*, 455 (1912). Osonentstehung aus Glucose durch elektr. Gleichstrom: NEUBERG, Ebenda, *17*, 270 (1909). — **8**) E. SENFT, Ztsch. allgem. österr. Apoth.-Ver. (1904), Nr. 12. W. C. DE GRAAFF, Pharm. Weekbl. (1905), p. 346. TICHOMIROFF, Ann. Jard. bot. Buitenzorg (2), *3*, 537 (1910). — **9**) LOBRY DE BRUYN u. A. VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *15*, 97, 227 (1896). — **10**) R. OFNER, Mon. f. Chem., *26*, 1165 (1905); *27*, 75 (1906). — **11**) STAHEL, Lieb. Ann., *258*, 242. — **12**) WOHL, Ber. Chem. Ges., *28*, 160. KENDALL u. SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1451 (1908). — **13**) J. v. BRAUN, Ber. Chem. Ges., *41*, 2169 (1908); *43*, 1495 (1910). — **14**) PENTZOLDT u. E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *16*, 657 (1883). — **15**) CHAVASSIEU u. MOREL, Compt. rend., *143*, 966 (1906). — **16**) MAQUENNE u. GOODWIN, Bull. Soc. Chim. (3), *31*, 1075 (1904).

Dieselben Forscher stellten durch die Reaktion mit Phenylisocyanat ein Pentaphenylurethan der Glucose: $C_6H_7O_6 \cdot (CONHC_6H_5)_5$ dar (1).

Diesen wichtigen Reaktionen zur Diagnose und Bestimmung des Traubenzuckers gesellt sich noch als eine der allerbrauchbarsten Methoden die Polarimetrie zu, auf deren Einzelheiten einzugehen jedoch nicht im Zwecke dieses Werkes liegt. Bei Gegenwart so vieler optisch aktiver Stoffe, wie sie in Gewebesäften, Kulturflüssigkeiten u. a. Materialien biochemischer Studien verbreitet vorkommen, ist es wichtig, dieselben so weit als möglich ohne Ausfällung des Zuckers zu entfernen, bevor man optische Methoden anwendet. Hierzu sind Mercuriacetat (50%) oder Phosphorwolframsäure (20%) wohl am meisten geeignet (2). Bekanntlich stellt auch die Gärungsprobe eine sehr sichere, wenn auch nicht ganz exakte Werte liefernde quantitative Methode zur Glucosebestimmung (Fructose und Mannose sind gleich gut gärungsfähig) dar; man hat die hierzu nötigen Apparate in neuerer Zeit sehr vollkommen gestaltet (3).

In alkalischer Lösung erleidet Glucose so wie andere Zuckerarten teilweise Umlagerung in isomere Aldosen und Ketosen. Dabei geht binnen 24 Stunden das Drehungsvermögen von Glucose bis auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Betrages herab (4). Glucose geht bei diesem Prozesse, welcher zu einem stabilen Gleichgewichtszustande führt, teilweise in Mannose und Fructose über [LOBRY DE BRUYN und A. VAN EKENSTEIN (5)]. Fructose entsteht auch durch Säurewirkung aus Glucose (6).

Daß sich Glucose gerade in Mannose und Fructose umlagert, kann man mit WOHL und NEUBERG (7) durch die Annahme verständlich finden, daß allen drei Zuckern derselbe ungesättigte Alkohol $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot C(OH) : CHOH$ zugrunde liegt, welcher vermöge seiner Enolkonstitution eine desmotrope Ketoverbindung in der Fructose liefern kann. Gleichzeitig können die zusammengehörigen Gruppierungen

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{OH} & & \mathrm{H} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{COH} & \text{und} & \cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{COH} \\ \cdot & & \cdot \\ \mathrm{H} & & \mathrm{OH} \end{array}$$

in der Glucose und Mannose leicht ineinander übergehen, wenn man mit MICHAELIS (8) annimmt, daß die Glucose $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet und das $H^{\cdot}$-Ion beim Wiederentstehen von Hexosemolekeln seine Stelle wechselt. Die Beziehungen der drei Hexosen lassen sich ausdrücken durch die Formelbilder:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & & & \multicolumn{7}{l}{\overline{}\mathrm{O}} \\ & & \mathrm{OH} & & | \;\mathrm{H} & & \mathrm{OH} & & | & & \\ & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & | & & \\ \mathrm{CH_2OH} & \cdot & \mathrm{C} & \cdot & \mathrm{C} & \cdot & \mathrm{C} & \cdot & \mathrm{C} & \cdot & \mathrm{C}{<}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{OH}} \\ & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \\ & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{OH} & & \mathrm{H} & & \end{array} \quad \text{für d-Glucose}$$

---

1) MAQUENNE u. GOODWIN, Compt. rend., *138*, 633 (1904). — 2) C. NEUBERG u. ISHIDA, Biochem. Ztsch., *37*, 142 (1911). — 3) Vgl. B. WAGNER, Münch. med. Woch.schr. (1905), p. 2327. — 4) L. MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztsch., *23*, 364 (1910). — 5) C. A. LOBRY DE BRUYN u. A. VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *14*, 203 (1905). — 6) H. OST, Ztsch. angewandt. Chem., *18*, 1170 (1905). — 7) WOHL u. NEUBERG, Ber. Chem. Ges., *33*, 3099 (Anm.) (1900). — 8) MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztsch., *47*, 447 (1912).

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\ \ \ulcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\,O \\
\qquad\qquad\quad OH\ |\ \ H\quad H\quad | \\
CH_2OH \cdot \dot{C} \cdot C \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot C{<}^{H}_{OH} \text{ für d-Mannose} \\
\qquad\qquad\quad H\quad H\quad OH\ OH
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad OH\ OH\ H \\
\text{und } CH_2OH \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot C{:}C{<}^{H}_{OH} \text{ für d-Fructose.} \\
\qquad\qquad\qquad H\quad H\quad OH\ OH
\end{array}
$$

Nach MICHAELIS wirken bei der Umlagerung der Glucose durch Alkali die OH'-Ionen als Katalysator. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist der OH'-Konzentration proportional.

Von ebenso großem biochemischen Interesse ist die Frage nach einem genetischen Zusammenhang zwischen Traubenzucker und Pentosen, der wiederholt als „Depolymerisierung" als wahrscheinlich angenommen wurde. Doch hat NEF (1) bei seinen Aufspaltungsversuchen mit Ätzalkalien aus Aldohexose immer dreigliederige oder zwei- und viergliederige Kohlenstoffketten, aber niemals Formaldehyd und Pentose erhalten. Es dürften sich die Befunde von NEUBERG (2), welcher Pentose bei der Polymerisierung von Glykolaldehyd gewann, und von W. LÖB (3), der bei der Elektrolyse von Glycerin und Glykol Formaldehyd und Arabinose gewann, vielleicht auf andere Art als durch Depolymerisierung primär entstehender Hexosen erklären lassen.

Erwähnung verdienen schließlich die Anhydride der Glucose, welche vielleicht noch mehr biochemische Bedeutung erhalten dürften, da man Zuckeralkohole von Anhydroglucosen als Naturprodukte kennt. E. FISCHER (4) gewann ein neues Anhydrid der Glucose aus einem Anhydromethylglucosid, welches durch Ablösung des Brom und der drei Acetylgruppen aus dem Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin durch Barythydrat entsteht. Die Hydrolyse dieses Anhydromethylglucosids lieferte einen schön krystallisierenden Stoff $C_6H_{10}O_5$, der abweichend von den ihm sehr ähnlichen Hexosen die Fuchsin-Bisulfitreaktion der Aldehyde, wenn auch langsam, gibt. Der daraus durch Reduktion gewonnene „Anhydrosorbit" war mit dem natürlich vorkommenden Styracit (s. u.) nicht identisch.

d-Mannose wurde in kleinen Mengen hier und da frei in Pflanzen gefunden, so von TSUKAMOTO (5) in den Sprossen von Hydrosme Rivieri var. Konjaku (= Conophallus Konjaku), von FLATAU und LABBÉ (6) in Orangenschalen, von EASTERFIELD und ASTON (7) in den Früchten der Anacardiacee Corynocarpus laevigata. Vor allem kennt man sie als Hydratationsprodukt der „Reservecellulose" vieler Samennährgewebe, der Reservestoffe in den Knollen von Conophallus Konjaku, der Zellmembran der Hefe und vieler Holzarten; es wird auf diese „Mannane" oder

---

1) J. U. NEF, Lieb. Ann., *376*, 1 (1910). Vgl. auch A. JOLLES, Biochem. Ztsch., *29*, 152 (1910). — 2) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *12*, 337 (1908). — 3) W. LÖB u. PULVERMACHER, Ebenda, *17*, 343 (1909). — 4) E. FISCHER u. K. ZACH, Ber. Chem. Ges., *45*, 456, 2068 (1912). — 5) M. TSUKAMOTO, Coll. Agric. Tokyo Bull., *2*, 406 (1897). — 6) J. FLATAU u. LABBÉ, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 408 (1898). — 7) T. H. EASTERFIELD u. ASTON, Proc. Chem. Soc., *19*, 191 (1903).

„Mannosane" noch später einzugehen sein. Die mannoseartigen Spaltungsprodukte von Convolvulaceenglucosiden sind noch zweifelhaft (1).

Mannose ist der Aldehyd des natürlichen Mannits und geht bei ihrer Reduktion glatt in denselben über. Mit Bromwasser oxydiert, gibt sie d-Mannonsäure; HNO_3 führt schließlich zur zweibasischen d-Mannozuckersäure. Mannoselösungen sind rechtsdrehend; die spezifische Drehung beträgt nach TOLLENS und JACKSON (2) bei $10^0 + 13{,}5^0$. 1 ccm FEHLING-SOXHLETscher Lösung = 4,307 mg Mannose. Mannose ist nach REISS (3) die einzige Hexose, welche durch Bleiessig in neutraler wässeriger Lösung fällbar ist. Die praktisch wichtigste Reaktion ist die Herstellung des in kaltem Wasser unlöslichen Hydrazons (4), dessen farblose Krystalle bei $186-188^0$ C schmelzen. Sind mehrere Hydrazone in der Lösung anwesend, so fällt das schwerlösliche Mannophenylhydrazon ebenso aus (5). Das Mannosazon ist mit d-Glucosazon identisch. Glucose oder Galactose läßt sich neben Mannose nachweisen, indem man letztere zuerst als Hydrazon fällt, und aus dem Filtrat die Osazone darstellt (6).

d-Galactose ist als freie Hexose für das Pflanzenreich noch fraglich, dürfte aber wenigstens vorübergehend in kleiner Menge neben Traubenzucker wohl vorkommen. LIPPMANN (7) fand auf der Außenfläche von erfrorenen Efeufrüchten einmal einen dünnen Überzug aus Galactosekryställchen bestehend, doch es ist ungewiß, ob es sich nicht um ein Glucosidspaltungsprodukt handelte. Als Konstituent von Glucosiden der Pflanzen wurde Galactose mehrfach beobachtet, so im Digitonin, Solanin und Convallamarin (8). Derivate sind als „Galactane" in Samennährgewebe, Gummiarten weit verbreitet (9). Von dem in manchen Pflanzen reichlich vorkommenden Alkohol der d-Galactose, dem Dulcit, ist sowohl d- als l-Galactose leicht zugänglich (10); sonst bietet der Milchzucker für die Herstellung von d-Galactose das gewöhnliche Material.

d-Galactose löst sich in Alkohol ziemlich leicht, und wird beim Krystallisieren an ihren charakteristischen sechseckigen Sternchenformen leicht erkannt. Das Drehungsvermögen ist nach MEISSL (11) $+ 83{,}88^0 + 0{,}0785$ p $- 0{,}209$ t. Ihr Hauptprodukt bei der Reduktion mit Natriumamalgam ist der natürlich vorkommende Dulcit [BOUCHARDAT (12)]. Mit AgO oder mit Bromwasser oxydiert gibt sie quantitativ d-Galactonsäure. Bei Behandlung mit Kalkmilch gibt Galactose das dem Saccharin isomere Metasaccharinsäurelacton und Parasaccharinsäurelacton (13). Oxydation mit Salpetersäure liefert die 1780 von SCHEELE bei der Oxydation des Milchzuckers entdeckte Schleimsäure. Die Darstellung der Schleimsäure ist das beste und bequemste Hilfsmittel zur Erkennung der Galactose; man bedient sich dabei

---

1) KROMER, Chem. Zentr. (1903), *I*, 311, 428. — 2) TOLLENS u. JACKSON, Ztsch. analyt. Chem., *41*, 896. — 3) REISS, Landw. Jahrb., *18*, 753. — 4) E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. Chem. Ges., *22*, 609. TOLLENS, LINDSAY u. JACKSON, Landw. Versuchsstat., *39*, 422 (1891). — 5) VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ber. Chem. Ges., *38*, 1093 (1905). — 6) VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ebenda, *37*, 3854 (1904). — 7) E. O. v. LIPPMANN, Ebenda, *43*, 3611 (1910). — 8) VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *30*, 117 (1906). — 9) A. MUNTZ, Compt. rend., *102*, 624, 681. — 10) NEUBERG u. WOHLGEMUTH, Ztsch. physiol. Chem., *36*, 219 (1902). — 11) E. MEISSL, Journ. prakt. Chem., *22*, 97 (1880). — 12) BOUCHARDAT, Compt. rend., *73*, 199. — 13) KILIANI, Ber. Chem. Ges., *16*, 2625; *35*, 3528 (1902); *37*, 1196 (1904); *38*, 2667 (1905).

der Vorschrift von TOLLENS (1). Schleimsäure ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, bei 225° schmelzend, optisch inaktiv; sie gibt bei der trockenen Destillation oder mit Wasser auf 180° erhitzt viel Furfurandicarbonsäure (Brenzschleimsäure). Ihr Ammonsalz liefert Pyrrol (2).

Galactosazon ist vom Glucosazon verschieden; es bildet derbe gelbe Nadeln von F = 196° (3), und zeigt selbst in 4%iger Eisessiglösung kein wahrnehmbares Drehungsvermögen. Über die quantitative Galactosebestimmung mit FEHLINGscher Lösung hat STEIGER (4) Angaben gemacht. Mit FEHLINGscher Lösung erhitzt gibt Galactose viel Galactonsäure, wenig Talonsäure, wahrscheinlich auch Oxymethyllyxonsäure (5).

B. Ketohexosen.

d-Fructose, Lävulose oder Fruchtzucker ist wohl ebenso verbreitet wie Traubenzucker, da sie leicht durch Umlagerung aus jenem entsteht. Besonders in Mischung mit Traubenzucker als „Invertzucker", welcher die Summe der Hydratationsprodukte der Saccharose darstellt, hat sie ein enorm häufiges Vorkommen. Sie ist ferner Konstituent von vielen Tri- und Polysacchariden als deren wichtigste Vertreter die inulinartigen Kohlenhydrate zu gelten haben. Krystallisiert erhielten sie zuerst JUNGFLEISCH und LEFRANC (6). In Ätheralkohol ist Fructose von allen Zuckerarten am meisten löslich. d-Fructose ist linksdrehend; ihr spezifisches Drehungsvermögen gibt TOLLENS (7) auf rund — 93° an. Temperatur, Gegenwart von Säuren u. a. Einflüsse ändern den Grad der optischen Aktivität hier sehr stark (8).

Reduktion mit Natriumamalgam führt zu annähernd gleichen Mengen d-Mannit und d-Sorbit. Bei der Oxydation erhält man entsprechend der Konstitution der Fructose als Ketonzucker Glykolsäure und Trioxybuttersäure. Mit HNO_3 oxydiert gibt sie viel Oxalsäure und außerdem i-Weinsäure. Alkalische Kupferlösung wird von Fructose besonders leicht reduziert. Nach PIERAERTS (9) genügt es, die Lösung bei 60—70° mit $Cu(OH)_2$ in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu schütteln und 3 Stunden in der Kälte stehen zu lassen, um durch Fructose eine deutliche Reduktion zu erzielen, was bei keinem anderen Zucker sonst gelingt.

Die Feststellung von Fructose in Zuckergemischen ist nicht immer sicher und leicht. Das Osazon ist identisch mit d-Glucosazon. Mit basischem Bleiacetat soll Fructose viel reichlicher ausgefällt werden als Glucose (10).

Ferner unterliegt Fructose der Oxydation in alkalischer Lösung viel schneller als Traubenzucker (11), was man zur Differenzierung beider Hexosen analytisch benützen kann. Annähernd kann man Fructose neben Glucose nach SIEBEN (12) auch dadurch bestimmen, daß man ihre leichtere Zerstörbarkeit beim 3stündigen Erhitzen mit verdünnter HCl benützt, und den unzerstörten Rest als Glucose berechnet. Zur allgemeinen Entscheidung,

---

1) TOLLENS u. KENT, Lieb. Ann., *227*, 221 (1885); Versuchsstat., *39*, 414 (1891). A. FERNAU, Ztsch. physiol. Chem., *60*, 284 (1909). — 2) PAAL, Chem. Zentr. (1890), *II*, 948. PICTET u. STEINMANN, Ebenda (1902), *I*, 1297. — 3) Bei großer Reinheit: FISCHER u. TAFEL, Ber. Chem. Ges., *20*, 3390. — 4) E. STEIGER, Chem. Zentr. (1889), *II*, 520. — 5) E. ANDERSON, Amer. Chem. Journ., *42*, 401 (1909). — 6) JUNGFLEISCH u. LEFRANC, Compt. rend., *93*, 547 (1881). A. HERZFELD, Lieb. Ann., *244*, 274. — 7) B. TOLLENS, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1912), p. 360. — 8) Vgl. WENDER, Biochem. Ztsch., *30*, 357 (1911). — 9) J. PIERAERTS, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *25*, 830 (1908). — 10) H. PELLET, Ebenda (1907), p. 102. — 11) A. P. MATTHEWS, Journ. Biol. Chem., *6*, 3 (1909). — 12) E. SIEBEN, Ztsch. Ver. Zuckerindustr. (1884), p. 837.

ob Ketosen neben Aldosen vorhanden sind, hat man eine Reihe von Reaktionen vorgeschlagen. Nach BETTI (1) liefern Aldosen mit β-Naphtholbenzylamin leicht krystallisierende Verbindungen, was Ketosen nicht tun. Die am meisten zur Ketosendiagnose verwendete Probe ist die Rotfärbung von Fructose und ihren Verbindungen beim Erwärmen der Lösung mit Resorcin und HCl [SELIWANOFF (2)]. Nach NEUBERG (3) kann man diese Reaktion als allgemeines Beweismittel für die Gegenwart von Ketosen und ihren Derivaten verwenden; sie gelingt auch mit d-Oxygluconsäure, welche eine Ketonsäure der Form $CH_2OH \cdot CO \cdot (CHOH)_3 COOH$ ist (4); mit Dioxyaceton, mit i-Ketotetrose, l-Ketoarabinose, i-Ketogalactose, Sorbose, Raffinose; ferner mit den von LOBRY DE BRUYN und A. VAN EKENSTEIN (5) synthetisch erhaltenen Ketosen: Galtose, Tagatose und Pseudofructose. Die Reaktion mit Orcin + HCl fällt nach NEUBERG (6) damit nicht zusammen. Nach ROSIN (7) läßt sich die SELIWANOFFsche Probe bedeutend verschärfen, indem man den gebildeten Farbstoff aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Amylalkohol ausschüttelt und das Pigment spektroskopisch untersucht. Die Ursache dieser Farbenreaktion liegt in der Bildung von Oxymethylfurfurol durch die Einwirkung der Salzsäure, welches aus Fructose viel leichter entsteht als aus Aldohexosen. Wenn man bestimmte Kautelen anwendet, so ist die SELIWANOFFsche Probe noch immer eine der besten und bequemsten zum Nachweise der Fructose neben Traubenzucker, wenn auch das gewichtige Bedenken besteht, daß etwas Fructose aus Glucose durch Umlagerung unter dem Einflusse der Säure entstehen kann. Immerhin beweist eine Rotfärbung nach kurzem Erhitzen, falls nicht zu viel HCl angewendet ist und nicht zu viel Glucose anwesend ist, die Gegenwart von Fructose (8). Die Anwendung von asymmetrischem Methylphenylhydrazin [NEUBERG (9)] zur Erkennung von Ketosen hat sich nicht bewährt, da damit auch Aldosen reagieren (10). An Stelle des Resorcin haben TOLLENS und RORIVE (11) Naphthoresorcin als Fructosereagens mit Erfolg angewendet. OST (12) verwendete zur Diagnose der Fructose die Bildung von Calciumlävulosat nach DUBRUNFAUT.

Mikrochemisch war die Fructose bisher noch nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Die von GRAFE (13) benützte Reaktion mit Methylphenylhydrazin schließt Aldosen nicht aus.

d-Sorbose kommt nach DÖBNER (14) in kleiner Menge neben Sorbit in den Früchten von Sorbus Aucuparia fertig gebildet vor, sobald sich diese gelb zu färben beginnen. Sie ist die einzige Ketose, welche man außer Fructose bisher in Pflanzen natürlich vorkommend kennt. Ihre

---

1) M. BETTI, Gaz. Chim. Ital., *42*, I, 288 (1912). — 2) TH. SELIWANOFF, Ber. Chem. Ges., *20*, 181 (1887). — 3) C. NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *31*, 564 (1900); *36*, 228 (1902). — 4) BOUTROUX, Compt. rend., *102*, 924; *111*, 185; *127*, 1224. — 5) LOBRY DE BRUYN u. A. VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *16*, 262. — 6) Orcinreaktion: TOLLENS, Lieb. Ann., *260*, 395. BERTRAND, Bull. Soc. Chim. (3), *5*, 932. NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *31*, 564 (1900). — 7) H. ROSIN, Ztsch. physiol. Chem., *38*, 554 (1903). — 8) Zur Kritik der SELIWANOFFschen Probe: PIERAERTS, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 248 (1909). H. KOENIGSFELD, Biochem. Ztsch., *38*, 310 (1912). N. SCHOORL u. KALMTHOUT, Ber. Chem. Ges., *39*, 280 (1906). — 9) C. NEUBERG, Ber. Chem. Ges., *35*, 959, 2626 (1902); Ztsch. physiol. Chem., *36*, 227 (1902). — 10) R. OFNER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 359 (1905). — 11) B. TOLLENS u. F. RORIVE, Ber. Chem. Ges., *41*, 1783 (1908); Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr., *58*, 521. — 12) H. OST, Ztsch. angewandt. Chem., *18*, 1170 (1905). — 13) V. GRAFE, Sitz.ber. Wien. Ak., *104*, I, 17 (März 1905). — 14) DÖBNER, Ber. Chem. Ges., *27*, 345 (1894).

Ketosennatur wurde von KILIANI und SCHEIBLER (1) festgestellt; sie ergiebt bei der Oxydation Trioxyglutarsäure.

Mit Natriumamalgam liefert Sorbose d-Sorbit, aus dem sie durch biologische Oxydation durch Bacterium xylinum erhalten werden kann [BERTRAND (2)]. Sorbose ist stark linksdrehend, für 10%ige Lösung bei 20° C ist $(\alpha)_D$ $-43{,}13^0$ (3). Ihr Osazon ist nach FISCHER (4) vom Glucosazon verschieden: feine gelbe Nadeln bei 164° schmelzend, in Eisessiglösung linksdrehend.

C. Pentosen.

Bisher ist keine der bekannten Bentosen mit Sicherheit als freier Zucker in Pflanzen gefunden worden, obwohl Derivate der l-Arabinose und l-Xylose zu den allgemein verbreiteten Bestandteilen des Zellhautgerüstes gehören. Die „löslichen Pentosen", welche CHALMOT (5) in Blättern und Rinden verschiedener Pflanzen fand, waren nur aus der Furfurolentwicklung beim Erhitzen mit Salzsäure erschlossen worden. In einzelnen Glucosiden hat man Pentosen als Paarlinge erkannt; so im Aloeglucosid die d-Arabinose [LÉGER (6)], früher hier als „Aloinose" bezeichnet; nach TANRET (7) ist Gentiin ein l-Xylose lieferndes Glucosid. Deshalb ist es möglich, daß im Wasserextrakt von Scammoniawurzel, wie REQUIER (8) angibt, tatsächlich Pentose und Methylpentose als Glucosidspaltungsprodukte vorkommen. l-Arabinose soll durch A. VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (9) aus den Blättern von Adonis vernalis dargestellt worden sein. Wichtig ist sodann das Vorkommen von Pentosen unter den Spaltungsprodukten von Nucleinsäuren, wo LEVENE und JACOBS (10) d-Ribose auffanden und andere Forscher l-Xylose angaben (11). Über die in Gummiarten und Zellwandsubstanzen vorkommenden „Pentosane" muß später im Gebiete der Zellhautchemie ausführlich berichtet werden. Angaben über Darstellung reiner Arabinose und Xylose aus diesen Materialien sind bei TOLLENS (12) einzusehen. Nach RUFF und OLLENDORFF (13) hätte man in Pflanzenbestandteilen auch noch nach der l-Lyxose zu suchen, deren Derivate man als natürliche Vorkommnisse noch nicht kennt.

Die von IHL und besonders von TOLLENS (14) studierte Zuckerreaktion mit Phloroglucin + HCl ist bei Pentosen besonders stark zu erhalten, ebenso bei Pentosanen. Sie beruht darauf, daß durch starke Mineralsäuren große Mengen von Furfurol beim Erhitzen mit Pentosen entwickelt werden, und Furfurol in salzsaurer Lösung mit Phloroglucin eine intensiv rote Farben-

---

1) KILIANI u. C. SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *21*, 3277 (1888). Über d- und i-Sorbose auch ADRIANI, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *19*, 183 (1900). — 2) BERTRAND, Compt. rend., *122*, 900 (1895). — 3) R. H. SMITH u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *33*, I, 1285 (1900). HITZEMANN u. TOLLENS, Ebenda, *21*, 1048 (1888). — 4) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *17*, 579; *20*, 821, 2566; *21*, 2631; *22*, 87. — 5) G. DE CHALMOT, Journ. Amer. Chem. Soc., *15*, 21 (1893). — 6) E. LÉGER, Compt. rend., *150*, 983, 1695 (1910); Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 528 (1910). — 7) G. TANRET, Compt. rend., *141*, 263 (1905). — 8) P. REQUIER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *22*, 540 (1905). — 9) Nach Ref. in Chem. Zentr. (1908), *I*, 119. — 10) LEVENE u. JACOBS, Ber. Chem. Ges., *43*, 3147 (1910); *44*, 746 (1911). l-Ribose: VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA, Chem. Weekbl., *6*, 373 (1909). — 11) REWALD, Ber. Chem. Ges., *42*, 3134 (1909). — 12) TOLLENS, Landw. Versuchsstat., *39*, 425 (1891). — 13) RUFF u. OLLENDORFF, Ber. Chem. Ges., *33*, 1809 (1900). — 14) TOLLENS, Ebenda, *22*, 1046; *29*, 1202; Lieb. Ann., *254*, 329; *260*, 304. E. PINOFF, Ber. Chem. Ges., *38*, 766 (1905).

reaktion gibt. Die Furfurolabspaltung läßt sich außerdem durch Anilinacetat nachweisen; damit befeuchtete Papierstreifen färben sich in den Dämpfen der mit HCl erhitzten Pentosenprobe rot. Nach R. und O. ADLER (1) kann man dem Pentosengemisch direkt Eisessig und Anilin zufügen und die Rotfärbung beim Kochen erhalten. Die Furfurol-Phloroglucinverbindung, als auch die Überführung des entwickelten und abdestillierten Furfurols in sein Phenylhydrazon werden zur quantitativen Bestimmung von Pentosen und Pentosanen benützt (2). Näheres hierüber bringt das Kapitel über die Chemie der Zellhaut. Da die Phloroglucinreaktion nach WOHLGEMUTH (3) auch von α-Glucoheptose und nach NEUBERG (4) mit Glycerose schön erhalten wird, so dürfte es sich um eine allen Zuckern mit unpaarer C-Atomzahl eigentümliche Reaktion handeln; CROSS' (5) Vorschlag, die Pentosen dieser Reaktion halber als „Furfurosen" zu benennen, wird dadurch haltlos.

Mit Orcin + HCl und etwas $FeCl_3$ erhitzt geben Pentosen hältige Lösungen eine Grünfärbung [BIAL (6)].

Bei der Reduktion liefern Pentosen ihre entsprechenden fünfwertigen Alkohole Arabit, Xylit, Lyxit und Ribit in ihren stereoisomeren Formen. Bei der Oxydation entstehen aus den Aldopentosen zunächst die korrespondierenden Pentonsäuren und weiter die zweibasischen Trioxyglutarsäuren, von denen vier theoretisch möglich sind (7). Durch Oxydation von l-arabonsaurem Kalk mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrisubacetat nach RUFF oder durch Elektrolyse kam NEUBERG (8) zu l-Erythronsäure, l-Glycerinaldehyd, wobei Oxyarabonsäure und Oxyerythronsäure reichlich als Nebenprodukte erhalten wurden. NEF (9) erhielt bei der Oxydation von l-Arabinose durch alkalische Kupferlösung Glykolsäure, Glycerinsäure, Erythronsäure, Threonsäure, Arabonsäure, Ribonsäure, Ameisensäure und CO_2. In einer Reaktion entstehen offenbar die Pentonsäuren; in einer anderen Ameisensäure und die beiden Trioxybuttersäuren (Erythron- und Threonsäure); aus einer dritten Reaktion stammt die Glykolsäure neben Ameisensäure.

Interessant ist die von SALKOWSKI und NEUBERG (10) zuerst beobachtete Spaltung der Glucuronsäure in CO_2 und l-Xylose unter dem Einflusse von Fäulnisbacterien. Dies könnte ein Licht auf die Bildung der Pentosen in der lebenden Zelle werfen. Der Aufbau von Hexosen aus Xylose nach FISCHER führt nicht zu Traubenzucker, sondern zu den nur synthetisch zugänglichen l-Gulose- und l-Idosederivaten (11).

---

1) R. u. O. ADLER, Pflüg. Arch., *106*, 323 (1905). — 2) GÜNTHER, CHALMOT u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *24*, 3575 (1891). W. E. STONE, Ebenda, *23*, 3791 (1890); *24*, 3019 (1891). TOLLENS, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr. (1894), p. 426; Ber. Chem. Ges., *29*, II, 1202 (1896). RIMBACH, Diss. (Göttingen 1898). KRÖBER, Journ. Landwirtsch. (1900), p. 357; (1901), p. 7. TOLLENS, Ztsch. angewandt. Chem. (1902), p. 477, 508; Ztsch. physiol. Chem., *36*, 239 (1902). A. JOLLES, Ber. Chem. Ges., *39*, 96 (1906); Wien. Ak., *114*, II b (1905). — 3) WOHLGEMUTH, Ztsch. physiol. Chem., *35*, 571 (1902). — 4) NEUBERG, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr., *51*, 271 (1901). — 5) C. F. CROSS, Chem. News, *71*, 68 (1895). — 6) M. BIAL, Deutsch. med. Wochschr. (1903), Nr. 27; Biochem. Ztsch., *3*, 323 (1907). F. SACHS, Biochem. Ztsch., *1*, 383 (1906). PIERAERTS, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *26*, 584 (1908); Bull. Soc. Chim. (4), *3/4*, 1157 (1908). — 7) KILIANI, Ber. Chem. Ges., *21*, 3006 (1888). R. BADER, Chem.-Ztg., *19*, 1851 (1895). — 8) NEUBERG u. E. HIRSCHBERG, Biochem. Ztsch., *27*, 327 (1910). BÖDDENER u. TOLLENS, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1910), p. 727. — 9) J. U. NEF, Lieb. Ann., *357*, 214 (1908). — 10) SALKOWSKI u. NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *36*, 261 (1912); *37*, 466 (1903). KÜSTER, Ebenda, *37*, 221 (1902). — 11) Vgl. BERTRAND u. LANZENBERG, Compt. rend., *143*, 291 (1906). Pentosen aus Saccharin: KILIANI, Ber. Chem. Ges., *40*, 120 (1907).

Für die wenig gekannten Ketopentosen fehlt jeder Anhaltspunkt bezüglich eines Vorkommens im Pflanzenorganismus.

D. Methylpentosen.

Das Vorkommen dieser interessanten Stoffe stimmt mit jenem der Pentosen in den Hauptzügen überein, doch sind sie meist viel spärlicher vorhanden als die Pentosen selbst. Freie Methylpentose ist von den Wurzelknollen von Convolvulus Scammonia angegeben [REQUIER (1)], was gut möglich ist, da eine Reihe von Convolvulaceenglucosiden zu den Methylpentosiden gehören. Methylpentoside kommen unter den natürlichen Pflanzenglucosiden häufiger vor als die einfachen Pentoside. Insbesondere ist die Rhamnose als Spaltungsprodukt vieler Glucoside, wie Datiscin (2), Xanthorrhamnin, Frangulin, Quercitrin, Hesperidin, Naringin u. a. (3) bekannt, in denen sie entweder allein oder mit Glucose, Galactose gemeinsam als Konstituent auftritt. Besonders mit Flavonderivaten ist Rhamnose oft verestert gefunden.

Als Methylpentose wurde die Rhamnose zuerst durch ihr Osazon durch E. FISCHER und TAFEL (4) bestimmt. Ihre Konstitution ist

```
                              ┌────────────O
                        OH    │  H    H    │
                         ·    │  ·    ·    │
l-Rhamnose  CH3 ·  C  ·  C  · C  ·  C  · CH(OH)
                   ·     ·    ·     ·
                   H     H    OH    OH
```

HLASIWETZ und PFAUNDLER (5) isolierten sie einst als „Isodulcit" aus Quercitrin. HERZIG (6) zeigte, daß sie eine Methylgruppe enthalten muß, weil sie mit AgO oxydiert Acetaldehyd liefert. RAYMAN (7) schlug die heute übliche Benennung als „Rhamnose" vor. Sie bildet große luftbeständige Krystalle, ihre Lösung ist schwach rechtsdrehend. Reduktion mit Natriumamalgam ergibt den entsprechenden Methylpentit (Rhamnit). Mit HNO_3 oxydiert, liefert sie dieselbe Trioxyglutarsäure, welche man aus l-Arabinose erhält. Oxydation mit Brom und Ag_2O gibt die der Arabonsäure homologe Rhamnonsäure (8).

Das Osazon der Rhamnose ist reichlich erzielbar und bildet gelbe sternartig gruppierte Nadeln, bei 180° schmelzend, unlöslich in heißem Wasser (E. FISCHER und TAFEL). Rhamnose reduziert sofort FEHLINGS Lösung. Mit HCl erhitzt, liefert sie wie alle Methylpentosen Methylfurfurol. Methylfurfurolhältige Destillate geben mit Alkohol und H_2SO_4 vorsichtig erhitzt, eine Grünfärbung: Reaktion von MAQUENNE (9). Die mit Rhamnose, Gallensäuren und HCl auftretende Reaktion (Rotfärbung mit grüner Fluorescenz) (10) beruht ebenfalls auf dem gebildeten Methylfurfurol. Über den

---

1) REQUIER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *22*, 540 (1905). — 2) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., *278*, 349 (1894). — 3) VOTOČEK, Chem. Zentr. (1900), *I*, 816. VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ebenda (1903), *I*, 884, 1035 haben auch aus Solanin, Convallamarin, Smilacin Rhamnose nachgewiesen. — 4) E. FISCHER u. J. TAFEL, Ber. Chem. Ges., *20*, 1092 (1887); *21*, 1657 (1888). — 5) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Lieb. Ann., *127*, 362. — 6) J. HERZIG, Monatsh. Chem., *8*, 227. — 7) B. RAYMAN, Chem. Zentr. (1887), p. 621, 717; (1888) *I*, 6; (1888) *II*, 1532; Ber. Chem. Ges., *21*, 2046 (1888). RAYMAN u. KRUIS, Bull, Soc. Chim., *48*, 632. — 8) WILL u. PETERS, Ber. Chem. Ges., *21*, 1814; *22*, 1704. SCHNELLE u. TOLLENS, Ebenda, *23*, 2992. — 9) MAQUENNE, Compt. rend., *109*, 573 (1889). — 10) A. JOLLES, Ber. Chem. Ges., *41*, 2766 (1908).

Nachweis von Pentosen und Methylpentosen nebeneinander hat CHALMOT (1) Angaben gemacht.

Eine weitere, durch die Untersuchungen von VOTOČEK (2) gut bekannt gewordene Methylpentose wurde aus dem Glucosid Convolvulin dargestellt. Dieses liefert 1 Äquiv. Glucose und 2 Äquiv. Rhodeose. Die letztere ist sicher der optische Antipode der Fucose, welche in Form von Fucosan im Traganthgummi und in den Zellhäuten der Fucaceen, wahrscheinlich aber auch vieler höherer Pflanzen vorkommt, und deren biochemischen Verhältnisse in dem Kapitel über Zellhautchemie darzulegen sind (3). Nach VOTOČEK sind die Konfigurationsformeln dieser Methylpentosen folgende:

$$\text{Rhodeose: } CH_3\cdot CHOH-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-\overset{H}{\underset{OH}{|}}-COH$$

$$\text{Fucose: } CH_3\cdot CHOH-\overset{H}{\underset{OH}{|}}-\overset{H}{\underset{OH}{|}}-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-COH$$

auch HUDSON hat für Rhodeose dieses Schema angenommen. Rhodeose ist gut krystallisierbar, nicht gärungsfähig, wird auch durch das Sorbosebacterium nicht angegriffen; ihre Lösungen sind stark rechtsdrehend. Durch Reduktion wurde der Methylpentit Rhodeit dargestellt, durch Oxydation mit Brom die Rhodeonsäure, durch Blausäure-Addition Rhodeohexonsäureamid $CONH_2\cdot(CHOH)_5\cdot CH_3$. Durch die FISCHERsche Pyridinumlagerung kommt man von Rhodeonsäure über Epirhodeonsäurelacton zu der nur synthetisch bekannten Epirhodeose $COH\cdot-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-CHOH\cdot CH_3$ analog wie E. FISCHER (4) die Isorhamnose (welche VOTOČEK neuerdings Epirhamnose bezeichnet), die sich durch die Konfiguration der der COH-Gruppe benachbarten Gruppe unterscheidet, aus Rhamnose darstellte.

Da sich nach E. FISCHER (5) aus Glucose über das Bromhydrin des Triacetyl-Methylglucosids der optische Antipode der Isorhamnose erhalten läßt, so muß die aus Rhamnose dargestellte Isorhamnose als l-Isorhamnose, die von Glucose zugängliche als d-Isorhamnose bezeichnet werden. Mit l-Isorhamnose identisch ist die von VOTOČEK als Begleiter der Rhodeose in Convolvulaceenglucosiden (Purginsäure) aufgefundene Isorhodeose, welche demnach diesen Sondernamen aufzugeben hat. Die Strukturformeln beider Zucker folgen aus der l-Rhamnoseformel mit

$$CH_3-\overset{H}{\underset{OH}{|}}-\underbrace{\overset{H}{|}-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-\overset{H}{\underset{OH}{|}}-CH(OH)}_{O}\quad \text{für d-Isorhamnose (Isorhodeose)}$$

---

1) CHALMOT, Journ. Amer. Chem. Soc., *15*, 276. VOTOČEK, Ber. Chem. Ges., *30*, 1195 (1897). — 2) E. VOTOČEK, Chem. Zentr. (1900), *I*, 803; (1901) *I*, 1042; (1902) *II*, 1361; Ztsch. Zuckerind. Böhm., *30*, 20, 333 (1905); Ber. Chem. Ges., *37*, 3859 (1904); *43*, 469 (1910); *44*, 362 (1911); ebenda, p. 819, 3287. C. KRAUZ, Ebenda, *43*, 482. C. S. HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 405 (1911). — 3) W. MAYER u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *55*, 261 (1907). TOLLENS u. RORIVE, Ber. Chem. Ges., *42*, 2009 (1909). MAYER u. TOLLENS, Ebenda, *38*, 3021 (1905). — 4) E. FISCHER u. C. LIEBERMANN, Ber. Chem. Ges., *26*, 2415 (1893). — 5) E. FISCHER u. ZACH, Ebenda, *45*, 3761 (1912).

```
              ┌───────────────O
      OH      │   H    OH│
CH₃—|————|————|————|—CH(OH) für l-Isorhamnose.
      H    H    OH   H
```

Der Abbau von Isorhodeose führte VOTOČEK zu l-Weinsäure.

Die Chinovose, bisher nur als Konstituent des glucosidischen Chinovins aus Ladenbergia-Rinden bekannt, ist amorph, stark rechtsdrehend und reduzierend, noch unbekannter Konstitution. Ihr Osazon schmilzt bei 193—194° (**1**). Vielleicht ist auch die Antiarose aus dem Glucosid der Antiaris toxicaria eine Methylpentose (**2**). Einzelne Methylpentosen sind endlich synthetisch aus den natürlichen Pentosen dargestellt (**3**), jedoch als natürliche Vorkommnisse bisher nicht nachgewiesen worden.

Zwei Aldosen von abweichender Struktur kennt man schließlich als Spaltungskörper von Digitalisglucosiden: Digitalin liefert neben Glucose die Digitalose $C_7H_{14}O_5$, welche die Konstitution einer Dimethylpentose haben dürfte (**4**), und aus Digitoxin entsteht, wie gleichfalls KILIANI (**5**) fand, die Digitoxose, welche mit HNO_3 Dioxyglutarsäure liefert und die Konstitution $CH_3\cdot(CHOH)_3\cdot CH_2\cdot COH$ besitzt, daher ein Homologon zu den Methyltetrosen darstellt.

E. Tetrosen.

Der Zuckerbestandteil zweier in Apium graveolens enthaltener Glucoside weicht von den Pentosen ab, und ist nach VONGERICHTEN (**6**) eine β-Oxymethylerythrose (Apiose) der Konstitution $\frac{CHOH}{CHOH} > C(OH)\cdot CHOH\cdot COH$. Sie ist unvergärbar; mit Brom oxydiert liefert sie die Apionsäure, eine Tetraoxy-Valeriansäure.

F. Zuckeralkohole.

Die den natürlich vorkommenden Aldosen und Ketosen entsprechenden primären mehrwertigen Alkohole kommen zum größten Teile in der lebenden Zelle gleichfalls, manchmal in großer Menge, zur Bildung. Insbesondere Mannit reicht an physiologischer Bedeutung wohl an die Hexosen heran. Als Ester kommen aber die Zuckeralkohole im Gegensatz zu den Aldosen nur sehr selten vor. Es sind vier-, fünf-, sechs- und siebenwertige Zuckeralkohole als native Pflanzenstoffe bekannt.

Ein Tetrit ist der Erythrit oder Phycit, von LAMY 1852 in Protococcus vulgaris gefunden. Er dürfte in Algen nicht selten sein. In Flechten findet sich derselbe Erythrit häufig genug, aber allermeist nicht frei, sondern als Ester der Orsellinsäure. Der natürliche Erythrit ist optisch inaktiv; er gibt auch mit HNO_3 Mesoweinsäure (**7**), muß also als Mesoerythrit bezeichnet werden. Racemischer Erythrit mit extramolekularer Kompensation soll angeblich aus manchen Roccella-Arten zu gewinnen sein (**8**). Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des

---

1) E. FISCHER u. C. LIEBERMANN, Ber. Chem. Ges., *26*, 2415 (1893). — **2**) KILIANI, Arch. Pharm., *234*, 446 (1896). — **3**) LEVENE, JACOBS u. MEDIGRECEANU, Journ. Biol. Chem., *11*, 371 (1912). — **4**) KILIANI, Ber. Chem. Ges., *25*, 2116 (1893); *31*, 2454 (1899); Arch. Pharm., *230*, 250 (1899). — **5**) H. KILIANI, Ber. Chem. Ges., *38*, 4040 (1905). — **6**) E. VONGERICHTEN, Lieb. Ann., *331*, 71 (1902); Ber. Chem. Ges., *39*, 235 (1906). — **7**) E. PRIBYTEK, Ber. Chem. Ges., *14*, 1202 (1881). — **8**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *73*, 134 (1906). GORIS u. RONCENAY, Bull. Sci. Pharm., *13*, 463 (1906).

Erythrits sind bereits jenen der Zuckerarten sehr ähnlich, doch ist er durch Hefe, wie die Pentosen, wohl assimilierbar aber nicht vergärbar.

Bacterium xylinum oxydiert Erythrit zu einer Ketose: d-Erythrulose (1); ebenso entsteht mit Bromwasser dieselbe Ketotetrose (2). Beim Abbau der Erythrulose durch Reduktion kommt man zunächst zu d-Erythrit. l-Erythrit ist wieder nach dem WOHLschen Abbauverfahren von der l-Xylose aus zugänglich (3). Der Meso-Erythrit ist nach mehreren Verfahren synthetisch dargestellt worden (4). Erythronsäure und Oxyerythronsäure sind von NEUBERG (5) aus Mesoerythrit bei der Oxydation durch HNO_3 erhalten worden:

Mesoerythrit

$$\underset{\text{Mesoerythrit}}{CH_2OH-\overset{OH}{\vert}-\overset{OH}{\vert}-CH_2OH} \rightarrow CH_2OH-\overset{OH}{\vert}-\overset{OH}{\vert}-COOH \text{ Erythronsäure (d, l)}$$

$$\rightarrow \left.\begin{array}{l} CH_2OH\cdot CHOH\cdot CO\cdot COOH \\ \text{oder } COH-\overset{OH}{\vert}-\overset{OH}{\vert}-\cdot COOH \end{array}\right\} \text{Oxyerythronsäure}$$

Der einzige unzweifelhafte Pentit natürlichen Vorkommens ist der von MERCK (6) im Kraut von Adonis vernalis entdeckte Adonit; er ist optisch inaktiv, nicht reduzierend. FISCHER (7) erkannte seine Identität mit dem Alkohol der synthetisch erhaltenen Ribose. Seine Konfiguration ist daher: $CH_2OH-\overset{H}{\underset{OH}{\vert}}-\overset{H}{\underset{OH}{\vert}}-\overset{H}{\underset{OH}{\vert}}-CH_2OH$. Im Pflanzenreiche ist dies bisher der einzige Vertreter der Ribogruppe.

Nach MORELLE (8) soll der von GARREAU 1850 in Sprossen von Saxifraga (Bergenia) sibirica gefundene und Bergenin genannte Stoff $C_8H_{10}O_5$, H_2O ein fünfwertiger Alkohol sein. Der Bergenit ist linksdrehend. Ebenso wie dieser, so bedarf auch der zuletzt von SEIDEL (9) studierte Cathartomannit der Sennesblätter oder Sennit $C_6H_{12}O_5$ einer näheren Untersuchung. Er gehört wohl zu den hydroaromatischen Verbindungen.

Aus der Reihe der 10 stereoisomeren Hexite fehlen bisher nur die Gruppen des Talit (10) und des Allodulcit in den natürlich gebildeten Zuckeralkoholen ganz, und dürften auch kaum vorkommen. Drei der natürlichen Hexite sind sehr wichtige Stoffwechselprodukte: d-Sorbit, welcher durch Reduktion aus Glucose und Fructose entsteht, wurde bei Rosaceen häufig gefunden, sonst aber höchst vereinzelt. Aus dem Fruchtsafte von Sorbus Aucuparia wurde er zuerst durch BOUSSINGAULT (11) dargestellt und als Isomeres von Mannit und Dulcit erkannt. Sein Schmelzpunkt liegt tiefer als der von Mannit und Dulcit; seine Lösung ist inaktiv, nicht reduzierend, und gibt bei der Oxydation keine

---

1) BERTRAND, Compt. rend., *130*, 1472 (1900). — 2) G. DENIGÈS, Ann. Chim. et Phys. (8), *18*, 149 (1909). — 3) L. MAQUENNE, Compt. rend., *130*, 1402 (1900). — 4) LESPIEAU, Compt. rend., *144*, 144 (1907). H. PARISELLE, Ebenda, *150*, 1343 (1910). G. GRINER, Ebenda, *116*, 723 (1893); *117*, 553 (1893). — 5) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *24*, 166 (1910). — 6) E. MERCK, Chem. Zentr. (1893), *I*, 344. — 7) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *26*, 633 (1893). — 8) E. MORELLE, Compt. rend., *93*, 646 (1881). — 9) A. SEIDEL, Diss. (Dorpat 1884). Just (1884), *I*, 152. TOLLENS, Handb. d. Kohlenhydr., *1*, 270 (2. Aufl.). — 10) Talit: BERTRAND u. BRUNEAU, Compt. rend., *146*, 482 (1908). — 11) BOUSSINGAULT, Agronomie, *5*, 95 (1874). Ber. Chem. Ges., *5*, 325 (1872).

Schleimsäure wie Dulcit. VINCENT und DELACHANAL(1) wiesen den Sorbit in Pomaceen- und Prunaceenfrüchten zu etwa 0,5 % Ausbeute verbreitet nach. Bacterium xylinum, das „Sorbosebacterium", welches PELOUZE auch in gärendem Vogelbeersaft entdeckt hatte, oxydiert ihn zu d-Sorbose. Der Nachweis von Sorbit kann durch Herstellung seines unlöslichen Dibenzoyl-Acetals mit Benzaldehyd und H_2SO_4 geführt werden(2).

d-Idit, welcher auch bei der Reduktion der d-Sorbose durch Natriumamalgam neben d-Sorbit entsteht, findet sich tatsächlich auch in Rosaceenfrüchten in Gesellschaft des Sorbits, und wurde von VINCENT und MEUNIER(3) als angeblicher Octit „Sorbierit" aus den Mutterlaugen der Sorbitdarstellung gewonnnen. BERTRAND(4) erkannte, daß man es

hier mit d-Idit: $CH_2OH-\underset{OH}{\overset{H}{|}}-\underset{H}{\overset{OH}{|}}-\underset{OH}{\overset{H}{|}}-\underset{H}{\overset{OH}{|}}-CH_2OH$ zu tun habe.

Der natürliche Mannit ist d-Mannit, derselbe, welcher aus Fructose oder Mannose bei Reduktion mit Natriumamalgam erhalten wird(5). Dies ist eine bei niederen und höheren Gewächsen äußerst verbreitete Substanz, welche bei Pilzen, bei den Oleaceen, Evonymus und einigen anderen Blütenpflanzengruppen an Quantität den Traubenzucker übertrifft und diesen gleichsam vertritt, sonst aber auch vielfach mit anderen Zuckerarten gemeinsam vorkommt(6). Er entsteht auch als bacterielles Stoffwechselprodukt in der Mannitgärung und Milchsäuregärung. Mannit schmilzt bei 166°; seine Lösung schmeckt stark süß, reduziert FEHLING bei kurzem Kochen nicht. Das Auftreten starker Kupferreduktion nach vorheriger Oxydation mit Chromsäuremischung läßt sich zum Mannitnachweis verwenden(7). Mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt bildet Mannit kein Furfurol(8).

Dulcit oder Melampyrit ist nicht selten bei Blütenpflanzen, besonders in Scrophulariaceen und Celastraceen(9) gefunden worden. Er bildet derbe, asparaginähnliche Krystalle (F 186°), seine Lösung ist optisch inaktiv, nicht reduzierend, nicht gärungsfähig und gibt bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure. Dulcit ist der zur d-Galactose gehörige Alkohol. ASAHINA(10) gewann aus der Fruchtschale von Styrax Obassia S. et Z. einen eigentümlichen neuen Hexit, den Styracit $C_6H_{12}O_5$. Die Lösung dieses Alkohols ist stark linksdrehend ($[\alpha]_D = -71,72°$)

---

1) C. VINCENT u. DELACHANAL, Bull. Soc. Chim. (2), *34*, 218 (1880); Compt. rend., *108*, 354; *109*, 676 (1889); *116*, 486 (1892). — 2) MEUNIER, Compt. rend., *108*, 148; Ann. Chim. et Phys. (6), *22*, 431. VINCENT u. DELACHANAL, Bull. Soc. Chim. (2), *22*, 264. — 3) VINCENT u. MEUNIER, Compt. rend., *127*, 760 (1898). — 4) G. BERTRAND, Ebenda, *139*, 802, 983 (1904); Bull. Soc. Chim., *33*, 264; Ann. Chim. et Phys. (8), *10*, 450 (1907). Synthetischer l-Idit: Compt. rend., *143*, 291 (1906). — 5) KRUSEMANN, Ber. Chem. Ges., *9*, 1465 (1876). — 6) Vorkommen von Mannit: A. VOGEL, Schweigg. Journ., *37*, 365 (1823) (Apium). POWER u. TUTIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 1461 (1905) f. Aethusa. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, p. 179. A. MEYER, Botan. Ztg. (1886), p. 129. PELOUZE, Ann. de Chim. et Phys., *47*, 419. J. KACHLER, Monatsh. Chem., *7*, 410 (Fichtencambialsaft). H. PASCHKIS, Pharm. Zentralhalle, *25*, 193 (Evonymus). MONTEVERDE, Ann. Agron., *19*, 444 (1893) (Scrophulariaceen). B. GRÜTZNER, Arch. Pharm., *223*, 1 (1895) (Basanacantha). TH. PECKOLT, Ztsch. österr. Apoth.-Ver. (1896), VI (Genipa). — 7) H. WEFERS-BETTINK, Chem. Zentr. (1901), *II*, 1320. — 8) O. CARLETTI, Boll. Chim. Farm., *46*, 5 (1907). — 9) EICHLER, Chem. Zentr. (1859), p. 522. MONTEVERDE, Ann. Agron., *19*, 444 (1893). GILMER, Lieb. Ann., *123*, 372. BORODIN, Botan. Zentr., *43*, 175 (1890). KUBEL, Journ. prakt. Chem., *85*, 372. — 10) Y. ASAHINA, Arch. Pharm., *245*, 325 (1907); *247*, 157 (1909); Ber. Chem. Ges., *45*, 2363 (1912).

nicht reduzierend; wohl aber erhält man nach Oxydation, wie bei Mannit, eine stark reduzierende Lösung. Der Styracit ist zweifellos ein zu einer Anhydrohexose gehöriger Alkohol, dessen Konfiguration noch näher zu erforschen bleibt; von dem durch E. FISCHER dargestellten Anhydroglucit ist er sicher verschieden.

Während siebenwertige Zucker aus dem Pflanzenreiche noch nicht bekannt sind, ist es gelungen, zwei Heptite aus Pflanzen zu isolieren. Der eine, der Perseit, welcher in unreifen Samen, Blättern und Pericarp von Persea gratissima vorkommt, wurde vom Mannit von MUNTZ und MARCANO (1) als different erkannt. Seine Natur als Heptit stellte MAQUENNE (2) fest. FISCHER und PASSMORE (3) fanden seine Identität mit dem Heptit, welchen man bei Reduktion der Mannoheptose mit Natriumamalgam erhält. Perseit bildet feine Nadeln von F = 183,5°, gibt bei der Oxydation Oxalsäure und keine Schleimsäure. Durch die Einwirkung des Sorbosebacteriums gibt Perseit die reduzierende linksdrehende Ketose Perseulose (4); letztere liefert bei ihrer Reduktion durch Natriumamalgam den neuen Heptit Perseulit neben Perseit Perseit spielt in Persea dieselbe biochemische Rolle, wie sonst Zucker oder Mannit. Der Volemit wurde entdeckt und richtig als Heptit bestimmt durch BOURQUELOT (5), welcher ihn zuerst in Lactaria volema konstatierte. BOUGAULT und ALLARD (6) fanden denselben Heptit später auch in den Rhizomen mancher Primula-Arten. Volemit schmilzt schon bei 154—155°, also erheblich niedriger als Perseit, und gibt bei seiner Oxydation nicht Mannoheptose, sondern Volemose, eine Heptose von noch unbekannter Konfiguration.

§ 3.
Verbindungen der Zuckerarten.

Von der außerordentlich großen Zahl der möglichen und bekannten Zuckerverbindungen besitzen drei Gruppen ein weitergehendes Interesse für die Biochemie: die Verbindungen mit Basen, die Aminoderivate der Zucker und die Ester der Zuckerarten.

Mit Basen reagieren die Zuckerarten als höhere Alkokole unter Bildung alkoholatartiger Verbindungen. So sind durch Behandlung alkoholischer Traubenzuckerlösung mit Natriumäthylat oder mit alkoholischer Alkalilauge (7) leicht Natriumglucosate zu erhalten. Praktisch haben die unlöslichen Ca-, Ba- und Sr-Verbindungen der Zuckerarten größere Bedeutung. Im Organismus sind Metallglucosate bisher nicht nachgewiesen, doch ist wohl an die Möglichkeit des Vorkommens solcher Verbindungen der Zucker sowie deren Kondensationsprodukte zu denken. Aminozucker scheinen für den Pflanzenorganismus von hoher Bedeutung zu sein. Vor allem gehören Ammoniakderivate der Zucker zu

---

1) A. MUNTZ u. MARCANO, Compt. rend., *99*, 38 (1884); Ann. de Chim. et Phys. (1884), p. 279. — 2) MAQUENNE, Compt. rend., *106*, 1235 (1888); *107*, 583 (1888). — 3) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. Chem. Ges., *23*, 2231 (1890). G. HARTMANN, Lieb. Ann., *222*, 190 (1893). — 4) G. BERTRAND, Compt. rend., *147*, 201 (1908); Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 629 (1909); Compt. rend., *149*, 225 (1909). — 5) BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *2*, 385 (1896). — 6) J. BOUGAULT u. G. ALLARD, Compt. rend., *135*, 796 (1896). Über Volemit und Volemose ferner E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *28*, 1973 (1895). Glucoheptit: PHILIPPE, Compt. rend., *147*, 1481 (1908). — 7) TH. PFEIFFER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *210*, 285 (1881). HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. Chem. Ges., *10*, 871 (1877); *12*, 45 (1879). Aluminium: CHAPMAN, Proc. Chem. Soc., *19*, 74 (1903).

den wichtigsten Spaltungsprodukten der Eiweißsubstanzen. Eine Aminoglucose ist ferner, wie LEDDERHOSE (**1**) zuerst fand, als Hauptprodukt der Spaltung des Chitins, des hauptsächlichen Zellmembranstoffes der Pilze anzusehen; dieser Forscher nannte den Stoff „Glucosamin". TIEMANN (**2**) stellte daraus durch Oxydation die der Zuckersäure isomere Isozuckersäure dar; die dem Glucosamin entsprechende Aminosäure wurde von FISCHER und TIEMANN (**3**) gewonnen. Daß diese „Chitosaminsäure" tatsächlich mit d-Glucosaminsäure identisch ist, folgt aus der Synthese des α-Glucosamins aus derselben durch FISCHER und LEUCHS (**4**). IRVINE und HYND (**5**) ist schließlich die Rückverwandlung des α-Glucosamins in d-Glucose gelungen. α-Glucosamin hat die Konfiguration

$$CH_2OH-\overset{H}{\underset{OH}{|}}-\overset{H}{\underset{OH}{|}}-\overset{OH}{\underset{H}{|}}-CHNH_2\cdot COH,$$

wobei die sterische Anordnung der Aminogruppe noch unbestimmt geblieben ist.

Das Osazon ist zur Identifizierung des Glucosamins nicht verwendbar. Nach STEUDEL (**6**) läßt sich hingegen die Ausfällung durch Phenylisocyanat benützen. Die entstehende Glucosaminverbindung ist in Wasser sehr wenig löslich, kann aus verdünnter Essigsäure krystallinisch erhalten werden und schmilzt scharf bei 210°. Von Glucosamin sind eine Reihe von Derivaten dargestellt: durch Blausäureanlagerung zwei isomere Aminoglucoheptonsäuren (**7**), durch Alkylierung Aminomethylglucoside (**8**).

„Osamine" sind die von FRANCHIMONT, LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (**9**) dargestellten Zuckerverbindungen, die aus einer Lösung von Zucker in methylalkoholischem Ammoniak entstehen. Als „Glucamine" bezeichneten MAQUENNE und ROUX (**10**) Verbindungen, in welchen die Aldehydgruppe von Aldosen durch die Gruppe NH_2CH_2 ersetzt ist. Sie entstehen durch Reduktion der Zuckeroxime mit Natriumamalgam.

Harnstoff reagiert mit Glucose in der Weise, daß unter Bindung einer Amidgruppe an die Aldehydgruppe die Verbindung $NH_2\cdot CO\cdot N:CH\cdot(CHOH)_4\cdot CH_2OH$ oder Glucose-Ureid formiert wird (**11**). Auch Guanidinverbindungen sind bekannt (**12**). Möglicherweise könnten solche Verbindungen biochemische Bedeutung besitzen. Angaben über eine Adenin-Hexose aus Hefe rühren von MENDEL (**13**) her. Eine dem Ureid analoge Struktur sollten auch die Zuckerverbindungen aromatischer Ammoniakderivate, z. B. Glucose-Anilid, nach der bisher vertretenen Auffassung be-

---

1) LEDDERHOSE, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 213 (1878). H. STEUDEL, Ebenda, *34*, 353 (1902). — **2**) F. TIEMANN, Ber. Chem. Ges., *17*, 241 (1884); *19*, 49, 1257. — **3**) TIEMANN u. E. FISCHER, Ebenda, *27*, 138 (1894). — **4**) E. FISCHER u. LEUCHS, Ebenda, *36*, 24 (1903). — **5**) J. C. IRVINE u. A. HYND, Proc. Chem. Soc., *28*, 54 (1912). — **6**) STEUDEL, Ztsch. physiol. Chem., *33*, 221 (1901). PAAL, Ber. Chem. Ges., *27*, 974. — **7**) NEUBERG u. C. WOLFF, Ber. Chem. Ges., *36*, 618 (1903). — **8**) E. FISCHER u. ZACH, Ebenda, *44*, 132 (1911). HAMLIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 766 (1911). IRVINE u. HYND, Journ. Chem. Soc., *99*, 250 (1911). — **9**) C. A. LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *12*, 286 (1894); *14*, 134 (1895); *15*, 81 (1896); *18*, 72, 77 (1899). — **10**) L. MAQUENNE u. E. ROUX, Compt. rend., *132*, 980 (1901); *137*, 658 (1903). ROUX, Ebenda, *135*, 691 (1902); *136*, 1079 (1903); *138*, 503 (1904). — **11**) N. SCHOORL, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *22*, 31 (1903). P. MAYER, Biochem. Ztsch., *17*, 145 (1909). — **12**) R. S. MORRELL u. BELLARS, Proc. Chem. Soc., *23*, 87 (1907). L. RADLBERGER, Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *41*, V (1912). — **13**) J. A. MENDEL, Journ. Biol. Chem. *11*, 85 (1912).

sitzen, doch hat IRVINE (1) für dieses Derivat und ähnliche nachgewiesen, daß die Kuppelung der NH_2-Gruppe nicht der Aldehydkondensation, sondern einer γ-Oxydkondensation nach dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot NH \vdots H \; OH \vdots \overbrace{CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH}^{O} \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

entspricht, weil man nur Tetramethyl- und nicht Pentamethylglucose bei der erschöpfenden Methylierung und nachfolgenden Hydrolyse als Endprodukt erhält. Glucose-Anilid ist somit

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot \underbrace{CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH}_{O} \cdot CHOH \cdot CH_2OH.$$

Ester der Zuckerarten. Entsprechend ihrem Alkoholcharakter gehen die Zucker leicht esterartige Verbindungen mit den verschiedensten Säuren ein und man kennt solche Säureester in überaus großer Zahl. Mit einwertigen Säuren, z. B. Essigsäure, sind theoretisch fünf Esterstufen möglich, die von der Acetylglucose auch tatsächlich bekannt sind. Pentaacetylglucose hat Lactonstruktur:

$$(C_2H_3O)OH\underbrace{C \cdot CHO(C_2H_3O) \cdot CHO(C_2H_3O) \cdot C}_{O}H \cdot CHO(C_2H_3O) \cdot$$
$$\cdot CH_2O(C_2H_3O) \; (2).$$

Triacetylglucose soll nach ACREE und HINKINS (3) durch Pankreasenzym, Maltase und Diastase, nicht aber durch Emulsin verseift werden, und Pankreasenzym soll auch die Bildung des Triacetylderivates aus Zucker und Essigsäure vermitteln. Für die Zuckerchemie waren mehrere Säureester von Bedeutung, so die Benzoylderivate, welche mitunter für die Isolierung der Zuckerarten gut verwendbar sind (4), und die Acetochlorglucose und Acetobromglucose, die in den Händen E. FISCHERS wertvolle Dienste bei der Synthese von Zuckerverbindungen leisteten; letztere sind Tetraacetylglucosen, in deren endständiger CHOH-Gruppe ein Halogenatom eingetreten ist. Wegen ihrer bedeutsamen Rolle als Hilfsstoff bei der Alkoholgärung haben die Phosphorsäureester der Glucose in neuester Zeit besonderes Augenmerk auf sich gelenkt. Nach LEBEDEW (5) und EULER (6) kommt im Gärungsgut ein Glucosediphosphat vor. Künstlich dargestellt wurden Glucosephosphate mehrfach, so besonders von NEUBERG (7) durch Phosphoroxychlorid in Gegenwart von $CaCO_3$, CONTARDI (8) u. a. Wahrscheinlich ist die Phosphorsäure in der Nucleinsäure gleichfalls an Zuckerreste gebunden. Glucophosphat ist durch Säuren und Alkalien, wie alle anderen Glucosesäureester, leicht spaltbar. Auch tierische und bacterielle Enzyme wirken hydrolysierend ein [EULER (9)]. Man kann diese Enzyme als Phosphatasen oder

1) IRVINE u. GILMOUR, Journ. Chem. Soc., *93*, 1429 (1908); *95*, 1545 (1909). IRVINE u. MC NICOLL, Ebenda, *97*, 1449 (1910). Benzidinverbindungen: O. ADLER, Ber. Chem. Ges., *42*, 1742 (1909). — 2) FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *12*, 310 (1894). — 3) S. F. ACREE u. HINKINS, Amer. Chem. Journ., *28*, 370 (1902). — 4) L. KUENY, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 330 (1889). UDRANSZKY, Ber. Chem. Ges., *19*, 3220; *21*, 2744 (1888). SKRAUP, Monatsh. Chem., *10*, 389. — 5) A. v. LEBEDEW, Biochem. Ztsch., *28*, 213 (1910); *36*, 248 (1911). — 6) H. EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 15 (1911). — 7) NEUBERG u. POLLAK, Ber. Chem. Ges., *43*, 2060 (1910); Biochem. Ztsch., *23*, 515 (1910); *26*, 514 (1910). NEUBERG u. KRETSCHMER, Ebenda, *36*, 5 (1911). — 8) A. CONTARDI, Atti Acc. Linc. Roma (5), *19*, I, 823 (1910). LANGHELD, Ber. Chem. Ges., *43*, 1857 (1910). — 9) H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *77*, 488; *79*, 375 (1912).

Hexosephosphatasen mit HARDEN- und YOUNG (1) bezeichnen. Nach EULER (2) produziert Hefe auch ein besonderes Enzym, welches Hexose und Phosphorsäure kuppelt, die Phosphatese. In den angeführten Arbeiten NEUBERGS und EULERS wird man ferner Angaben über Glucosesulfate finden. Mit Glucosesulfaten hängen wohl die gepaarten Kohlenhydratschwefelsäuren tierischer Nucleine [Glucothionsäure (3)] zusammen. Nach BRUNNER und CHUARD (4) kommt ein Glucosebernsteinsäureester im Safte unreifer Früchte vor. Fettsäureester von Mannit und Glucose sind künstlich von BLOOR (5) gewonnen worden. Es ist leicht möglich, daß auch organischsaure Ester von Glucose im Stoffwechsel eine bedeutsame Rolle spielen, speziell beim Umsatz von Fetten und Oxycarbonsäuren.

Die zweite Gruppe von Estern bilden Zuckerarten durch Eintritt von Alkyl, wobei der Zucker die Rolle einer schwachen Säure spielt. Methylester von Glucose bildet sich leicht, wenn in eine methylalkoholische Lösung von Traubenzucker gasförmiger HCl eingeleitet wird. E. FISCHER (6) zeigte, daß hier zwei stereoisomere Ester entstehen: α-Methylglucosid und β-Methylglucosid; letzteres ist leichter hydrolysierbar und läßt sich durch Säure in die α-Form umlagern. Nach den Reaktionen ist die Konfiguration der Alkoholgruppen beider Glucoside dieselbe, und Aldehydeigenschaften fehlen. Deswegen muß die endständige CHOH-Gruppe substituiert sein und es ist dieses C-Atom bei Annahme der Lactonformel des Zuckers dann tatsächlich ein „assymmetrisches“, wodurch die Existenz zweier stereoisomerer Glucoside sich in einfachster Weise verstehen läßt:

$$\alpha\text{-Glucosid:}\quad {CH_3\cdot O \atop H}\!\!>\!\overset{*}{C}\cdot\overbrace{(CHOH)_2\cdot CH}^{O}\cdot CHOH\cdot CH_2OH$$

$$\beta\text{-Glucosid:}\quad {H \atop CH_3\cdot O}\!\!>\!\overset{*}{C}\cdot\overbrace{(CHOH)_2\cdot CH}^{O}\cdot CHOH\cdot CH_2OH.$$

Das α-Methylglucosid schmilzt bei 164°, daß β-Glucosid bei 104°. Ersteres ist rechtsdrehend, das β-Glucosid linksdrehend; auch die Löslichkeit ist verschieden (7). Ein biologisch äußerst wichtiger Unterschied beider Stereoisomeren liegt in dem ganz abweichenden Verhalten derselben gegenüber tierischen und pflanzlichen Enzymen. Diese Beobachtungen waren es, welche E. FISCHER (8) zu seinen berühmten Untersuchungen über die Beziehungen der Enzymwirkung zur sterischen Konfiguration von Enzym und spaltbarer Substanz führten. Während Hefeauszug auf das α-Glucosid regelmäßig stark hydrolysierend einwirkt und β-Glucosid unzersetzt läßt, wirkt Mandelenzym (gewöhnlich als Emulsin bezeichnet) nur auf das letztere stark ein, während α-Methylglucosid ungespalten bleibt. Die α-Glucosidase der Hefe scheint nach

---

1) HARDEN u. YOUNG, Proceed. Roy. Soc., *80*, B, 299 (1908). — 2) H. EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 13, 15 (1911). LEBEDEW, Biochem. Ztsch., *39*, 155 (1912). — 3) Vgl. MANDEL u. LEVENE, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 386 (1905). — 4) BRUNNER u. CHUARD, Ber. Chem. Ges., *19*, 600 (1886). — 5) W. R. BLOOR, Journ. Biol. Chem., *7*, 427 (1910); *11*, 141 (1912). Chem. Abstracts (1912), p. 2940. — 6) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *26*, 2400 (1893); Ebenda, p. 2478; *27*, 2985 (1894). — 7) A. VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *13*, 183 (1894). MAQUENNE, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 469. — 8) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *27*, 2985 (1894); *28*, 1429 (1895); Ztsch. physiol. Chem., *26*, 66 (1898).

Armstrong (1) weder mit dem Invertin noch mit der Maltase identisch zu sein, und auch im Mandelenzym ist wohl die β-Glucosidase nicht mit dem eigentlichen Emulsin identisch. Die beiden Methylglucoside der l-Glucose (die Spiegelbilder der d-Glucoside) werden von keinem der genannten Enzyme angegriffen und auch die Methylxyloside sind trotz ihrer weitgehend parallelen Eigenschaften durch Hefeenzym und Mandelenzym nicht spaltbar. Sehr wichtig ist die zuerst von Armstrong (2) beobachtete Tatsache, daß bei der Spaltung durch α-Glucosidase aus dem Glucosid die α-Glucose Tanrets entsteht mit der höchsten Drehung, und durch β-Glucosidase wieder die β-Glucose gebildet wird. Daraus wäre zu schließen, daß die beiden Lactonformen des Traubenzuckers in den Glucosiden schon präexistieren. Bourquelot und Bridel (3) haben endlich den Nachweis geführt, daß durch Mandelenzym in methylalkoholwässeriger Lösung (85 %ig) aus Glucose β-Methylglucosid synthetisch gebildet werden kann. Ebenso waren β-Glucoside und auch β-Galactoside von Propyl-, Amyl- und Benzylalkohol mit Mandelferment zu synthetisieren (4). Bourquelot (5) hat ferner gezeigt, daß die α-Glucosidase aus untergäriger Bierhefe in 30—35 %igem Alkohol Glucose in α-Äthylglucosid überführt.

Die Arbeiten von Irvine (6) und seinen Schülern haben ferner eine größere Zahl von mehrfach methylierten Glucosiden, Mannosiden und Galactosiden kennen gelehrt, welche durch die Reaktion von Purdie: Einwirkung von Jodmethyl und Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung aus den einfachen Methylglucosiden erhalten wurden.

Esterartige Zuckerverbindungen existieren sodann in großer Zahl mit verschiedenen cyklischen Kohlenstoffverbindungen: einfachen und Polyphenolen, Phenolsäuren, Aldehyden, hydroaromatischen Verbindungen, Terpenen usw., die besonders durch die Verwendung von Acetochlorglucose und Acetobromglucose [E. Fischer (7)] in ausgedehntem Maße leicht zugänglich geworden sind. Manche derselben sind physiologisch-chemisch von Interesse, so die Phloroglucide von Zucker, die von Councler (8) und Vongerichten (9) dargestellt worden sind. d-Glucosephloroglucin:

---

1) E. F. Armstrong, Proc. Chem. Soc., *74*, 188 (1904). Für tierische Enzyme Bierry, Compt. rend., *149*, 314 (1909). — 2) Armstrong, Journ. Chem. Soc., *83*, 1305 (1903). The simple carbohydrates and the glucosides (London 1910). — 3) Bourquelot u. Bridel, Compt. rend., *155*, 86 (1912); Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 97 (1912). — 4) Bourquelot, Hérissey, Bridel, Soc. Biol. *72*, 958 u. 1004; Compt. rend., *155*, 731 (1912); *156*, 330 (1913); Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 442 (1912). — 5) Dieselben, Compt. rend., *156*, 168 (1913). — 6) J. C. Irvine u. J. Purdie, Proc. Chem. Soc., *19*, 192 (1903); Journ. Chem. Soc., *83*, 1021, 1027 (1903); *85*, 1049 (1904). Irvine u. Cameron, Proc. Chem. Soc., *21*, 191 (1905). Irvine u. Moodie, Ebenda, p. 227. Purdie u. Rose, Ebenda, *22*, 201 (1906). Irvine u. Moodie, Ebenda, *23*, 303 (1907). Irvine, Biochem. Ztsch., *22*, 357 (1909). Irvine u. Moodie, Transact. Chem. Soc., *89*, 1578 (1906); *87*, 1462 (1905). Irvine u. Cameron, Ebenda, *85*, 1071 (1904); *87*, 900. Irvine, Memor. Vol., St. Andrews Univ. (1912). Young, Ebenda. Darstellung auch W. A. Jacobs, Journ. of Biol. Chem., *12*, 427 (1912). Refraktion: Obermayer u. Pick, Hofmeisters Beitr., *7*, 339 (1905). — 7) E. Fischer u. Jennings, Ber. Chem. Ges., *27*, 1355 (1894). A. Michael, Chem. Zentr. (1879), p. 614, (1881), p. 726; (1885), p. 305. Fischer u. Armstrong, Ber. Chem. Ges., *34*, 2885 (1901); *35*, 833, 3153 (1902). Fischer u. Helferich, Lieb. Ann., *383*, 68 (1911). Fischer u. Raske, Ber. Chem. Ges., *42*, 1465 (1909). Fischer u. Delbrück, Ebenda, 1476 (1909); *43*, 2521 (1910). F. Mauthner, Journ. prakt. Chem., *85*, 564 (1912). E. Fischer u. H. Strauss, Ber. Chem. Ges., *45*, 2467 (1912). Morphinglucosid: Mannich, Lieb. Ann., *394*, 223 (1912). — 8) C. Councler, Ber. Chem. Ges., *28*, 24 (1895). — 9) E. Vongerichten u. Müller, Ebenda, *39*, 241 (1906).

```
                 /——\ OH
$C_6H_{11}O_6$ <      >
                 \——/ OH
```

Durch die Einwirkung der Natronlauge bei der Darstellung aus Glucoseapigenin geht interessanterweise ein Teil des Zuckers über in die bereits von TANRET (1) bei der Behandlung von Picein, Salicin und Coniferin mit Barytlauge erhaltene cyklische Verbindung $C_6H_{10}O_5$, β-Glucosan (Lävoglucosan), ein cyklisches Anhydrid der Glucose:

```
|—O—|
HOCH   HC · CHOH
  ·     ·    ·
HOCH   HC · CH₂
|__________|
```

welches möglicherweise als solches auch in manchen Glucosiden als Paarling vorkommen kann. Auf die Resorcinglucoside gründeten E. FISCHER und JENNINGS (2) eine Nachweismethode für einfache Aldosen und deren Derivate. Die Substanz wird mit Wasser fein zerrieben oder in Wasser gelöst; 2 ccm hiervon werden mit 0,2 g Resorcin versetzt, mit HCl-Gas gesättigt, und dann verdünnt man mit Wasser. Nach 1—12 stündigem Stehen setzt man NaOH und FEHLINGsche Lösung zu; bei Gegenwart von Aldose entsteht eine rotviolette Färbung, die bei starker Verdünnung nach einiger Zeit schwindet. Die Acetohalogenzucker läßt man in ätherischer Lösung auf den Paarlingskörper bei Gegenwart von Silbercarbonat einwirken und erhält zunächst Tetraacetylderivate der darzustellenden Glucoside. So gelang es zu den biologisch interessanten Menthol- und Borneolglucosiden, sowie zum Glucovanillin zu gelangen. Da die Acetochlorglucose der α-Reihe, die Acetobromglucose der β-Reihe angehört, so bietet sich möglicherweise ein Mittel, die entsprechenden α- und β-Glucoside darzustellen. Ein Diphenylsorbit wurde von PAAL (3) synthetisch gewonnen.

Solche aromatische Glucoside sind bekanntlich im Pflanzenreiche verbreitete natürliche Vorkommnisse. In manchen Fällen bieten sich keine Anhaltspunkte dafür, daß diese Stoffe noch im Umsatze des Stoffwechsels stehen, sondern man darf eher daran denken, daß die Glucosidbildung ein Mittel bietet, um Substanzen in der Zelle passend zu immobilisieren resp. unschädlich zu machen, und vielleicht handelt es sich in den Glucosiden öfters um Intermediärprodukte. In anderen Fällen scheint es wieder, daß diese Glucoside wieder gespalten werden und ihre Bestandteile in den Stoffkreislauf wieder aufgenommen werden können. Manche dieser Verbindungen sind auch durch längeres Kochen mit Säure kaum vollständig zu zerlegen, ohne daß sich hierfür eine Erklärung finden ließe. Es braucht nicht nur ein einziger Zucker als Konstituent aufzutreten; manche Glucoside enthalten zwei verschiedene Zuckergruppen, z. B. d-Glucose und d-Rhamnose. Die Verbindungsweise der Zucker mit ihren Paarlingen variiert sehr. Manche Glucoside geben Aldehydreaktionen, andere nicht. Die meisten natürlichen Glucoside werden durch Mandelenzym oder andere auf β-Methylglucosid wirksame Enzyme leicht gespalten, jedoch nicht durch Hefeauszug. Man schreibt

---

1) TANRET, Bull. Soc. Chim. (3), *11*, 949 (1894); Compt. rend., *119*, 158 (1894). — 2) E. FISCHER u. JENNINGS. Ber. Chem. Ges., *27*, 1355 (1894). — 3) C. PAAL u. HÖRNSTEIN, Ber. Chem. Ges., *39*, 1361 (1906).

ihnen deswegen einen dem β-Glucosid entsprechenden sterischen Bau, resp. die Präexistenz von β-Glucose zu. Vom Amygdalin spaltet jedoch Hefeauszug einen Glucoserest ab. In vielen Fällen ist aber der Aufbau der Glucoside noch ganz unbekannt. Neben dem Glucosid findet sich häufig in den Pflanzenorganen das wirksame Enzym, z. B. in Mandeln das Emulsin neben Amygdalin, in Senfsamen das Myrosin neben Sinalbin, in Ecballium Elaterase neben Elaterin als Begleiter. Es liegt nahe an die Mitwirkung solcher Enzyme bei der Glucosidsynthese zu denken. Glucosidspaltende Enzyme fehlen den saprophytischen Pilzen in der Regel nicht und dienen hier zum Aufschließen der Nahrung (**1**). Viele natürliche Glucoside geben durch Kernkondensationen, Furfurolbildung usw. mit konzentrierter Schwefelsäure allein charakteristische rote oder violette Farbenreaktionen, welche praktisch verwendbar sind und auch mikrochemisch zur Feststellung der Lokalisation der betreffenden Stoffe dienen können (**2**).

Beim Erhitzen von Aminosäuren mit Zucker erfolgt nach MAILLARD (**3**) Dunkelfärbung („Melanoidinbildung") unter Entwicklung von CO_2 und Bindung der Aminogruppe am N durch die Aldehydgruppe nach Analogie der Ureide. Die Aldehydgruppe ist ferner direkt beteiligt an der Bindung von anderen Aldehyden an Aldosen („Acetalbildung"), z. B. beim Entstehen der Dibenzalpentosen und Dibenzalhexosen nach VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (**4**):

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}CH \cdot C_6H_5.$$

Aus Fructose gewannen IRVINE und HYNO (**5**) eine Diacetonverbindung:

```
     |-----------O-----|
CH2 · C · CH · CH · CH · CH2OH
 |    |    |    |
 O    O    O    O
  \  /      \  /
 C(CH3)2   C(CH3)2
```

§ 4.

Die zusammengesetzten Zuckerarten; Kohlenhydrate.

Durch die Arbeiten von KIRCHHOFF, BRACONNOT, PAYEN und anderen Forschern hatte man schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts in Stärke, Cellulose, Inulin Substanzen kennen gelernt, welche, mit Säure behandelt, einfache Zucker liefern und sich so als Zuckerderivate verrieten. Von diesen Stoffen kennen wir aber auch heute nicht ihre Konstitution und ihre Molekulargröße. Wir fassen sie als Polysaccharide oder Kohlenhydrate zusammen. Die letztere Bezeichnung wählte zuerst 1844 C. Schmidt (**6**).

Rohrzucker, Milchzucker und Maltose wurden ebenfalls schon bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts als zusammengesetzte Zucker erkannt, und man

---

1) A. BRUNSTEIN, Beihefte bot. Zentr., *10*, 1 (1901). — **2**) PALM, Ber. Chem. Ges., *19* (1886). A. ROSOLL, Just Jahresber. (1890), *I*, 83. — **3**) L. MAILLARD, Compt. rend., *154*, 66 (1912). — **4**) A. VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *25*, 153, 162 (1906). — **5**) J. C. IRVINE u. HYND, Journ. Chem. Soc., *95*, 1220 (1909). IRVINE u. GARRETT, Ebenda, *97*, 1277 (1910). — **6**) C. SCHMIDT, Lieb. Ann., *51*, 30 (1844).

erfuhr durch DUBRUNFAUT, daß der Rohrzucker aus Fructose und Glucose, der Malzzucker aber aus 2 Äquivalenten Glucose bestehe, die unter Wasseraustritt vereinigt sind. Später lernte man in der Raffinose einen aus drei Hexosenresten kombinierten zusammengesetzten Zucker kennen, ebenso in Melezitose und einigen anderen. In der Stachyose und Lupeose hat man sogar vierfach zusammengesetzte Zucker vor sich, doch sind höhere Kombinationen bisher nicht mit Sicherheit bestimmt worden. Nach WACKER (1) bietet sich in einer Lösung von p-Phenylhydrazinsulfosäure in verdünnter Alkalilauge ein Mittel, um die Molekulargröße von Polysacchariden zu eruieren. Dieses Hydrazinreagens vereinigt sich mit Zuckern unter Bildung roter Farbstoffe, und zwar ist die Färbung um so intensiver und geht um so rascher vor sich, je kleiner das Molekulargewicht. Man nennt die zusammengesetzten Zucker je nach der Zahl der Konstituenten Di-, Tri-, Tetrasaccharide oder gebraucht nach SCHEIBLERS Vorschlag (2) den Suffix -biose, -triose, -tetrose usw. Zur näheren Kenntnis der natürlich vorkommenden Polysaccharide waren die verschiedenen Versuche, solche Substanzen synthetisch aus einfachen Zuckern zu gewinnen, bedeutungsvoll. Bereits 1872 stellten MUSCULUS (3) und GAUTIER (4) Versuche an, Traubenzucker mittels starker Mineralsäuren zu kondensieren, und gewannen amorphe, wieder zu Glucose hydrolysierbare Produkte. WOHL (5) brachte die bekannte Tatsache, daß in konzentrierten Rohrzuckerlösungen ein kleiner Rest Saccharose durch Säure nicht invertiert wird, zuerst mit solchen „Reversionsprozessen" in Zusammenhang. Ein unzweifelhaftes Disaccharid erhielt sodann E. FISCHER (6) durch Kondensation von Traubenzucker unter dem Einflusse von kalter rauchender HCl, als er eine 25%ige Lösung einen Tag bei 10—15° stehen ließ und dann mit absolutem Alkohol fällte. Die Substanz erhielt den Namen Isomaltose, da man eine Identität mit gewissen Stärkehydratationsprodukten [Gallisin (7), Isomaltose (8)] vermutete. Diese Stärkeabbauprodukte sind aber später mehr als fraglich geworden, weswegen die Benennung Isomaltose am besten für FISCHERS synthetisches Disaccharid vorbehalten bleibt. Die Reversions-Isomaltose gibt ein krystallisierendes Osazon und ist unvergärbar. Viel besser erhielten später E. FISCHER und ARMSTRONG (9) synthetische Disaccharide durch Einwirkung von Acetochlorglucose auf die Natriumverbindung eines anderen Zuckers. So wurde eine mit der natürlichen Melibiose wahrscheinlich identische Galactosidoglucose dargestellt. Die letzte Phase der einschlägigen Versuche stellen endlich die Bemühungen dar durch Enzymwirkungen Synthesen zusammengesetzter Zucker zu erreichen. CROFT HILL (10) beobachtete zuerst Disaccharidbildung durch Hefemaltase aus Glucose; diese anfänglich für reine Maltose gehaltene Verbindung sprach später EMMERLING (11) als Isomaltose an, doch zeigte CROFT HILL (12) sodann, daß in dem Reversionsprodukt wohl teilweise wirkliche Maltose vorliegt, jedoch gemischt mit einem neuen unvergärbaren

---

1) L. WACKER, Ber. Chem. Ges., *41*, 266 (1908); Ztsch. physiol. Chem., *71*, 143 (1910). — 2) C. SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *18*, 646 (1885). — 3) MUSCULUS, Ebenda, *5*, 648 (1872). MUSCULUS u. A. MEYER, Compt. rend., *92*, 528 (1881); Ztsch. physiol. Chem., *5*, 122 (1881). — 4) A. GAUTIER, Bull. Soc. Chim., *22*, 482 (1874). — 5) A. WOHL, Ber. Chem. Ges., *23*, 2084 (1890). — 6) E. FISCHER, Ebenda, pag. 3687; *28*, 3024 (1895). — 7) SCHMIDT u. COBENZL, Ebenda, *17*, 1000. — 8) C. SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ebenda, *23*, 3075 (1890); *24*, 301 (1891). LINTNER u. DÜLL, Ebenda, *26*, 2535. HIEPE, Chem. Zentr. (1894), *I*, 417. — 9) E. FISCHER u. E. FR. ARMSTRONG, Ber. Chem. Ges., *35*, 3144 (1902). — 10) A. CROFT HILL, Journ. Chem. Soc. (1898), p. 634; Ber. Chem. Ges., *34*, 1380 (1901). — 11) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *34*, 600, 2006 (1901). — 12) A. CR. HILL, Journ. of Physiol., *28*, 4 (1902); Journ. Chem. Soc., *83*, 578 (1903).

Disaccharid, der Revertose. Die letztere wurde auch durch Einwirkung von Takadiastase und Pankreasenzym auf 60%ige Glucoselösung gewonnen. Revertose ist rechtsdrehend, krystallisierbar, reduziert Fehling, gibt ein optisch inaktives Biosazon, vom Schmelzpunkt 173—174°.

An das merkwürdige Auftreten von Revertose unter dem Einflusse verschiedener Enzympräparate hat PANTANELLI (1) die Frage geknüpft, ob nicht spezielle synthetisierende Enzyme in den angewendeten Präparaten vorhanden waren, die mit der hydrolysierenden Maltase nichts zu tun haben. Durch Kefirlactase konnten FISCHER und ARMSTRONG (2) Glucose und Galactose zu einem „Isolactose" genannten Disaccharid kuppeln; Lactose entstand hier nicht. Auch die bisherigen Bemühungen, Rohrzucker durch Invertin zu synthetisieren, sind erfolglos geblieben. Den Ansatz zur wirklichen Lösung dieser Unklarheiten scheint die Beobachtung von ARMSTRONG (3) zu liefern, wonach Hefemaltase aus Traubenzucker wirklich nur Isomaltose liefert, Emulsin hingegen nur Maltose. Bis zur definitiven Entscheidung in der Frage der Reversionsenzyme darf man wohl den Verdacht hegen, daß man bisher weder genau definierte Enzyme benützt, noch die Zugehörigkeit der Disaccharide zur α- resp. β-Reihe gebührend beachtet hat; nach ARMSTRONG wäre Maltose entschieden ein Glucose-β-Glucosid, Isomaltose aber das zugehörige α-Glucosid, welches immer entstehen muß sobald man ein zur α-Reihe gehöriges Enzym, wie jenes in Hefeauszug, zur Synthese verwendet. Die Annahme spezieller synthetisierender Enzyme wird wohl in Hinkunft entbehrlich werden.

Die Hydrolyse der zusammengesetzten Zucker folgt praktisch dem Gesetz unimolekularer Reaktionen. Neutralsalze sowohl als Nonelektrolyte beschleunigen die spaltende Wirkung von Säuren, nur Zusatz von Alkohol beschleunigt nicht (4). Auch Wasserstoffperoxyd wirkt hydrolysierend, besonders stark bei alkalischer Reaktion (5).

Schon TROMMER war es bekannt, daß alkalische Kupferlösung durch Rohrzucker nicht reduziert wird. Man lernte hingegen in anderen Disacchariden, wie Maltose und Lactose, reduzierende Zucker kennen. FISCHER konnte wohl von diesen beiden Zuckern, nicht aber von Rohrzucker und Trehalose ein Osazon gewinnen. Sodann entdeckten FISCHER und MEYER (6), daß man durch Einwirkung von Bromwasser aus Lactose und Maltose Säuren der Form $C_{12}H_{22}O_{12}$ erhält, welche nur durch Oxydation von in diesen Disacchariden vorhandenen Aldehydgruppen entstanden sein können: Lactobionsäure und Maltobionsäure. Demnach gibt es unter den Polysacchariden Zucker ohne freie COH-Gruppe und solche mit Aldehydcharakter. Da sich Lactobionsäure in Gluconsäure und Galactose spalten läßt, so muß die COH-Gruppe dem Glucoserest des Milchzuckers angehören. Es ist für die Konstitutionsforschung wichtig, daß auch die Osazone von Polysacchariden noch durch Enzyme angegriffen werden, ebenso wie die Bionsäuren. So wird Maltosazon durch Hefeauszug unter Traubenzuckerbildung gespalten, Isomaltosazon jedoch nicht, wie die freien Zucker (7). Sogar partieller oxydativer Abbau ist

1) E. PANTANELLI u. G. FAURE, Atti R. Acc. Linc. Roma (5), *19*, I, 389 (1910). — 2) E. FISCHER u. E. FR. ARMSTRONG, Ber. Chem. Ges., *35*, 3144 (1902). — 3) E. F. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 592 (1905). — 4) R. J. CALDWELL, Ebenda, 78, A, 272 (1906). — 5) C. NEUBERG u. MIURA, Biochem. Ztsch., *36*, 37 (1911). GRAMENITZKY, Biochem. Zentr., *13*, 113 (1912). — 6) E. FISCHER u. J. MEYER, Ber. Chem. Ges., *22*, 361, 1941 (1889). — 7) NEUBERG u. SANEYOSHI, Biochem. Ztsch., *36*, 44 (1911). H. BIERRY u. GIAJA, Soc. Biol., *64*, 653 (1908). H. BIERRY, Recherches sur les diastases qui concourent à la digestion etc. (1911).

bei Bionsäuren möglich, da man bei der Behandlung von lactobionsaurem Kalk mit H_2O_2 und Eisensalz eine Aldose mit 11 C erhielt, welche bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose lieferte [Ruff und Ollendorff (1)]. Neuberg (2) berichtete über ähnliche Erfahrungen bei Elektrolyse von Melibionsäure.

Alle diese Materialien haben die Grundlinien zur Kenntnis der Konfigurationsformeln von Di- und Trisacchariden geliefert (E. Fischer, Armstrong), die namentlich auch durch die Untersuchung der Alkylderivate durch Purdie und Irvine (3) eine volle Bestätigung erfahren haben.

```
                                  ┌───────O───────┐
Saccharose:  CH2OH · CHOH    · CH · (CHOH)2 · CH          (Glucose)
             (Fructose) CH2OH · CH · (CHOH)2 · C   >O ────CH2OH
                                  └───────O───────┘

                                  ┌───────O───────┐
Maltose:     CH2OH · CHOH    · CH · (CHOH)2 · CH          (Glucose)
             CHOH · (CHOH)2  · CH · CHOH · CH2     >O     (Glucose)
             └───────O────────┘

                                  ┌───────O───────┐
Lactose:     CH2OH · CHOH    · CH · (CHOH)2 · CH          (Glucose)
             CHOH · (CHOH)2  · CH · CHOH · CH2     >O     (Galactose)
             └───────O────────┘

                                  ┌───────O───────┐
Isotrehalose     CH2OH · CHOH · CH · (CHOH)2 · CH         (Glucose)
(synthetisch):   CH2OH · CHOH · CH · (CHOH)2 · CH  >O     (Glucose)
                                  └───────O───────┘
```

In den natürlichen Polysacchariden spielen Hexosen, vor allem der Traubenzucker, die Hauptrolle als Konstituenten; die meisten Polysaccharide sind Di-, Tri- oder Polyhexosen. Als natürliche Pentosohexose ist die Vicianose erkannt, ferner kommen auch sonst Mischzucker verschiedener Art in den natürlichen Glucosiden vor, worunter Rhamnose und Glucose als Konstituenten besonders häufig auftreten, im Strophanthus-Glucosid ausnahmsweise ein Rhamnomannosid, im Apiin eine Glucomethyltetrose (Glucoapiose). Dipentosen, analog dem von O'Sullivan (4) bei der Hydrolyse des arabischen Gummi dargestellten Arabinon (Diarabinose) dürften wohl gelegentlich noch als natürliche Pflanzenstoffe gefunden werden.

A. Disaccharide.

Vicianose, ein von Bertrand und Weisweiller (5) entdecktes Disaccharid ist bisher ausschließlich aus Wickensamen bekannt, als Konstituent des glucosidischen Vicianins. Vicianose ist ein rechtsdrehendes, durch Emulsin spaltbares Disaccharid $C_{11}H_{20}O_{10}$, welches hydrolysiert d-Glucose und l-Arabinose liefert.

Saccharose, Rohrzucker, deren empirische Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ 1834 durch Liebig festgestellt worden ist, kann als fast ubiquitär vorkommender Pflanzenstoff bezeichnet werden. In ihrem Vorkommen tritt

---

1) O. Ruff u. G. Ollendorff, Ber. Chem. Ges., *33*, 1798 (1900). — 2) Neuberg, Scott u. Lachmann, Biochem. Ztsch., *24*, 152 (1910). — 3) Th. Purdie u. J. C. Irvine, Journ. Chem. Soc., *87*, 1022 (1905). Irvine, Biochem. Ztsch., *22*, 366 (1909). — 4) O'Sullivan, Chem. News, *61*, 23 (1890). — 5) G. Bertrand u. G. Weisweiller, Compt. rend., *150*, 180; *151*, 325 (1910).

gegenüber den Hexosen schon mehr der Charakter als Reservestoff hervor. Sie ist so gut wie ausschließliches Reservematerial im Zuckerrohr und anderen Gramineen, in der Zuckerrübe, und in kleinen oder größeren Mengen wohl ein steter Begleitstoff der Stärke. Sehr oft ist sie mit Glucose und Fructose, ihren Konstituenten, gemengt. Auch in den Assimilationsorganen selbst fehlt Saccharose nicht, und im Zuckerrohr dürfte sie wenigstens teilweise in den Blättern selbst gebildet werden (**1**). Verbreitungsangaben über Rohrzucker haben in großer Zahl SCHULZE und FRANKFURT (**2**), HUSEMANN und HILGER (**3**), BOURQUELOT (**4**), sowie v. LIPPMANN (**5**) gesammelt. Die von MICHAUD und TRISTAN (**6**) beschriebene „Agavose“ ist nach STONE und LOTZ (**7**) mit Rohrzucker identisch.

Geringe Mengen Rohrzucker lassen sich nach SCHULZE (**8**) nachweisen, indem das trockene Material mit 90% Alkohol ausgezogen, und das Extrakt mit heißgesättigter wässeriger Strontiumhydroxydlösung gefällt wird. Den Niederschlag kocht man mit wässeriger $Sr(OH)_2$-Lösung aus, zerlegt ihn mit CO_2 und gewinnt die Saccharose daraus mittels Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Mikrochemisch kann man die Hydrolyse mit Hefeinvertin zur Diagnose der Saccharose anwenden und dieselbe selbst neben Hexosen hinreichend sicher nachweisen (**9**).

Der reinste Rohrzucker des Handels ist erfahrungsgemäß in den besten Hutzuckersorten geboten, in denen noch höchstens eine Spur von Raffinose und etwas Kalk zugegen ist. Die chemischen Eigenschaften seien hier nur kurz berührt. Wichtig ist, daß die Löslichkeit durch die Gegenwart von Invertzucker (**10**) und von Salzen beeinflußt wird (**11**). Der osmotische Druck von Saccharoselösungen soll nach MORSE (**12**) durch unbekannte Ursachen von der Theorie abweichen. Die Wirkung von Rohrzuckerlösung auf polarisiertes Licht war schon 1819 BIOT bekannt. Eine konstante spezifische Drehung besitzt Rohrzucker nicht. Die Drehung wird in Gegenwart alkalischer Uranylnitratlösung (wahrscheinlich im Verlaufe der hydrolytischen Spaltung anfänglich gebildeter Komplexverbindungen) aus der anfänglichen Rechtsdrehung in Linksdrehung umgewandelt; dieser Prozeß ist durch Ansäuern rückgängig zu machen (**13**). Natriumchloridzusatz erniedrigt die Drehung proportional der Salzkonzentration (**14**). Mit wenig Wasser auf 150—160° erhitzt, gibt Rohrzucker einen farblosen optisch inaktiven Zucker der FEHLINGS Lösung reduziert. MAUMENÉ (**15**) erhielt durch Einwirkung von $AgNO_3$ auf Saccharose eine „Inactose“. Nach MUNTZ (**16**) kommt in-

1) F. A. C. WENT, Just Jahresber. (1896), *I*, 416. — **2**) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. Chem. Ges., *27*, 62 (1894); Ztsch. physiol. Chem., *22* (1894). — **3**) HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, p. 164. — **4**) E. BOURQUELOT, Journ. Pharm. Chim. (6), *18*, 241 (1903). — **5**) v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. (1904). Hier die vollständigste Monographie der Saccharose. — **6**) G. MICHAUD u. J. F. TRISTAN, Amer. Chem. Journ., *14*, 548 (1892). — **7**) W. E. STONE u. D. LOTZ, Ebenda, *17*, 368 (1895). — **8**) E. SCHULZE, Landw. Versuchsstat., *34*, 403, 408 (1887); Ber. Chem. Ges., *21*, 299 (1888); Ztsch. physiol. Chem., *52*, 404 (1907). — **9**) C. HOFFMEISTER, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 687 (1898). BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (1903); Arch. Pharm., *245*, 164 (1907). — **10**) H. PELLET u. FRIBOURG, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *24*, 304 (1006). GIROL, Ebenda, *25*, 120 (1907). — **11**) R. J. CALDWELL u. R. WHYMPER, Proceed. Roy. Soc., *81*, A, 117 (1908). — **12**) H. N. MORSE, FRAZER u. a., Amer. Chem. Journ., *36*, 39 (1906); *37*, 425 (1907); *38*, 175 (1908); *39*, 667 (1908); *40*, 194 (1908); *41*, 1 (1908) u. ebenda, p. 257; *48*, 29 (1912). — **13**) H. GROSSMANN u. ROTHGIESSER, Ber. Chem. Ges., *43*, 676 (1910). — **14**) E. W. WASHBURN, Ztsch. Ver. deutsch. Rübenzuckerindustr. (1910), p. 381. — **15**) E. MAUMENÉ, Bull. Soc. Chim., *48*, 773 (1887). — **16**) MUNTZ, Compt. rend., *82*, 210; *88*, 150.

aktiver Zucker reichlich in getrocknetem Zuckerrohr vor, nach HOOPER (1) im „Manna" aus Musa superba. Die Natur aller dieser Produkte ist noch nicht aufgeklärt.

FEHLINGS Lösung wird durch Rohrzucker erst nach längerem Kochen bei beginnender Inversion reduziert; ammoniakalische Silberlösung wird bei Erhitzen reduziert. Ein Osazon gibt Rohrzucker nicht. Vollständig invertiert liefert 1 g Rohrzucker nach MAQUENNE (2) genau 0,71 g Osazon. Von Hefe wird Rohrzucker unter Inversion sehr intensiv vergoren. Eine ganze Reihe von Farbenreaktionen sind für Saccharose angegeben (3), von denen die meisten keine weitere Bedeutung haben. Als Fructosederivat gibt Rohrzucker die Resorcinprobe von SELIWANOFF. Tannin + HCl erzeugt Rosafärbung (3). Sesamöl + HCl soll eine für Rohrzucker charakteristische Farbenreaktion geben (4). Von den Saccharoseverbindungen mit Metallbasen sind insbesonders die schwerlöslichen Erdalkaliverbindungen (Sr, Ca) wichtig (5). Eine krystallinische Octoacetyl-Saccharose erhielt HERZFELD (6).

Oxydation mit Bromwasser liefert aus Rohrzucker keine Bionsäure, sondern es entstehen Gluconsäure und Fructose. Mit HNO_3 entstehen Zuckersäure, dann d-Weinsäure und Oxalsäure. Bei der Photolyse im ultravioletten Licht erhielt BIERRY zunächst Hydrolyse des Rohrzuckers, dann Bildung von Formaldehyd, CO_2, CO und Säuren (7). Beim Kochen mit Natronlauge wird reichlich Milchsäure gebildet (8). Versuche, Rohrzuckerglucoside durch alkoholische HCl zu gewinnen, lieferten nur Traubenzuckerglucoside unter gleichzeitiger Spaltung der Saccharose [FOERG (9)]. Über die Veränderungen der Saccharose beim Erhitzen vergleiche man die Untersuchungen von DUSCHSKY (10). Wie bekannt, ergibt Saccharose bei der Hydrolyse Fructose und d-Glucose. Merkliche Inversion erfolgt schon durch längeres Kochen in Glasgefäßen. Quantitativ erfolgt Hydrolyse bei 125° und 20 Atm. Druck in 2¾ Stunden (11). Fein verteiltes Platin oder Palladium wirkt in wässeriger Rohrzuckerlösung als Katalysator der Spaltung (12). Am wirksamsten sind Säuren durch das Wasserstoffion; schon bei gewöhnlicher Temperatur und schon in großer Verdünnung (z.B. als mit CO_2 gesättigtes Wasser) können sie in längerer Zeit vollständige Inversion bewirken (13). — Da Saccharose zuerst die α-Form der Lactonstruktur von Glucose und Fructose liefert, und die α-Formen, wie durch die Mutarotation sicher zu stellen ist, allmählich in die β-Formen übergehen, so ist die Reaktion theoretisch komplizierter als die gewöhnliche Annahme des unimolekularen Schemas erkennen läßt (14). Die stärkeren Abweichungen vom unimolekularen Verlaufe liegen nur im Anfange der Inversion. Versuche, Unterschiede in der Hydrolyse durch optisch aktive Säuren antipodischer Struktur (d- und

---

1) HOOPER, Chem.-Ztg., *14*, Ref., p. 343. — 2) MAQUENNE, Compt. rend., *112*, 799. — 3) Zusammenstellung: C. REICHARD, Pharm. Zentr. Halle, *51*, 979 (1910). — 4) H. LEFFMANN, Chem.-Ztg., *30*, 638 (1906). — 5) Kalk: H. CLAASSEN, Ztsch. Ver. deutsch. Rübenzuckerindustr. (1911), p. 489. — 6) A. HERZFELD, Chem. Zentr. (1887), p. 749. — 7) H. BIERRY, HENRI, RANC, Compt. rend., *152*, 1621 (1911); Soc. Biol., *68*, 821 (1910); Journ. de Physiol., *13*, 700 (1911). — 8) P. SCHÜTZENBERGER, Ber. Chem. Ges., *9*, 448 (1876). — 9) R. FOERG, Monatsh. Chem., *24*, 357 (1903). — 10) J. E. DUSCHSKY, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1911), p. 581. — 11) B. PFYL u. LINNE, Ztsch. Unt. Nahr.- u. Genußmittel, *10*, 104 (1905). — 12) RAYMAN, Ztsch. physik. Chem., *21*, 481 (1896). O. SULC, Ebenda, *33*, 47 (1900). — 13) v. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *13*, 1822 (1880). — 14) J. MEYER, Ztsch. physik. Chem., *62*, 59 (1908); *72*, 117 (1910). C. S. HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 885 (1910). KÜHL, Apoth.-Ztg., *24*, 193 (1909). Vgl. auch WORLEY u. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc., *87*, A, 555, 563, 604 (1912). ROSANOFF u. POTTER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 248 (1913).

l-Camphosulfonsäure) aufzufinden, sind nicht gelungen (1). Borsäure fördert die Säureinversion (2). Chlorammonium wirkt auf Saccharose spaltend ein (3).

Ultraviolette Bestrahlung hydrolysiert nach EULER (4) und BERTHELOT (5) Saccharose auch bei neutraler Reaktion, dabei tritt später durch Säurebildung Autokatalyse der Spaltung ein. Auf Rohrzucker spezifisch einwirkende Enzyme (die nur noch vielleicht immer auch auf das Trisaccharid Raffinose einwirken) oder „Invertine“ sind in Pflanzen- und Tierzellen äußerst verbreitet (6). Das beststudierte Invertin ist jenes aus Hefe. Sehr konzentrierte Invertinlösung spaltet Rohrzucker so gut wie momentan. Magnesiumsalze sollen nach TRIBOT (7) deutlich fördern. Die Invertinspaltung des Rohrzuckers ist praktisch eine unimolekulare Reaktion, doch treten auch hier die α-Formen der Glucose und Fructose zunächst auf und werden in die β-Formen allmählich übergeführt (8). Inversion durch Glycerin beobachtete DONATH (9).

Erwähnenswerte Umsetzungen von Rohrzucker sind die Bildung von ω-Oxymethylfurfurol durch Oxalsäure unter Druck (10); die Bildung von Benzol und Benzaldehyd bei der Destillation mit Ätzkalk; die von HOPPE-SEYLER festgestellte Bildung von Brenzcatechin, Protocatechusäure neben Huminstoffen beim Erhitzen von Zucker in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200°.

Die bei Inversion von 1 Mol Saccharose gelöst in 140 Mol Wasser entwickelte Wärmemenge bei 58,5° C ist gleich 2,639 Calorien [PETIT (11)].

Auf eine Kritik der quantitativen Rohrzuckerbestimmungsmethoden, die manchen schwierigen Fragenkomplex umfassen, kann hier nicht eingegangen werden. Auch hier beherrschen gegenwärtig mit Recht die polarimetrischen Methoden das Feld. In neuerer Zeit wurde mehrfach versucht, die den Rohrzucker begleitenden Hexosen durch Alkaliwirkung oder Wasserstoffperoxyd zu zerstören, um die Saccharose allein bestimmen zu können (12). Auch die Invertinmethode ist einer Ausbildung wert (13).

Trehalose oder Mycose ist wie Rohrzucker ein nicht reduzierendes Disaccharid, welches weder Osazon noch Bionsäure liefert, daher keine freie Aldehydgruppe enthält. Sie hat die größte Verbreitung bei den Pilzen.

Trehalose erhielt ihre Benennung von einem auf ostpersischen Echinops-Arten auf Stengel und abgeblühtem Blütenboden durch Rüsselkäfer erzeugten,

---

1) R. J. CALDWELL, Proceed. Roy. Soc., *74*, 184 (1904). — 2) K. ARAFURU, Ztsch. physik. Chem., *72*, 117 (1910). Säureinversion ferner: ARMSTRONG u. CALDWELL, Proceed. Roy. Soc., *74*, 195 (1904). DEERR, Chem. Abstr. (1911), p. 1203. — 3) STROHMER u. FALLADA, Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *35*, 168 (1906); *41*, VI (1912). — 4) H. EULER u. OHLSÉN, Journ de Chim. phys., *9*, 416 (1911). 5) BERTHELOT u. GAUDECHON, Compt. rend., *155*, 1016, 1506 (1912). H. BIERRY, HENRI u. RANC, Ebenda, p. 1151. — 6) KASTLE u. CLARK, Amer. Chem. Journ., *30*, 422 (1903). MARTINAUD, Compt. rend., *131*, 808 (1900). — 7) J. TRIBOT, Compt. rend., *148*, 788 (1909). Salzwirkung: COLE, Journ. of Physiol., *30*, 281 (1903). — 8) C. S. HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 655 (1909). A. E. TAYLOR, Journ. of Biol. Chem., *5*, 405 (1909). — 9) E. DONATH, Journ. prakt. Chem., *49*, 546 (1894). — 10) KIERMAYER, Chem.-Ztg., *19*, 1003 (1895). — 11) P. PETIT, Compt. rend., *134*, 111 (1902). H. T. BROWN u. PICKERING, Proc. Chem. Soc. (1896/97), Nr. 181. — 12) Lit.: H. PELLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *22*, 1041 (1905); *23*, 1140 (1906). A. JOLLES, Ztsch. Unt. Nahr.- u. Genußmittel, *20*, 631 (1910). P. LEMELAND, Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 298 (1910). BATES u. BLAKE, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 286 (1908). CROSS u. TAGGART, Internat. Sug. Ind., *14*, 444 (1912). — 13) C. S. HUDSON, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1910), p. 526.

die Puppencocons umhüllenden Sekrete: „Trehala-Manna", in welchem sie BERTHELOT (1) entdeckte. Die Trehalose aus diesem Produkte ist bezüglich ihrer Entstehungsgeschichte noch nicht geklärt. MUNTZ (2) fand ihre Identität mit der von WIGGERS im Mutterkorn entdeckten Mycose. Trehalose ist rechtsdrehend; sie wird durch die enzymatische Trehalase (auch in Hefeauszug vorhanden) oder Säuren in zwei Äquivalente d-Glucose gespalten (3).

Als Isotrehalose bezeichnen FISCHER und DELBRÜCK (4) ein aus ätherischer Lösung von β-Acetobromglucose durch Schütteln mit Ag_2CO_3 neben Tetraacetylglucose als Octacetylderivat erhaltenes synthetisches Disaccharid, welches zwar ähnliches analytisches Verhalten zeigt wie Trehalose, jedoch linksdrehend ist.

Lactose oder Milchzucker, ein reduzierendes Disaccharid, wurde in Pflanzen bisher nicht aufgefunden. Sie soll nach DE GRAAFF (5) eine charakteristische Grünfärbung mit Diphenylhydrazin in Eisessiglösung gekocht geben.

Maltose ist ein wichtiges, 1847 von DUBRUNFAUT (6) entdecktes Abbauprodukt der Stärke sowie des tierischen und pilzlichen Glykogens, welches in kleinen Mengen zweifellos in Pflanzenorganen auch als freier Zucker ziemlich verbreitet vorkommt. Sie ist neben Stärke und Saccharose in der Sojabohne nachgewiesen (7) und von BROWN und MORRIS in den Blättern von Tropaeolum.

Die Eigenschaften der Maltose wurden besonders durch O'SULLIVAN (8) erforscht. Maltoselösungen sind rechtsdrehend [$\alpha_D^{20} = + 138{,}29$ nach HERZFELD (9)] und zeigen Mutarotation (10). FEHLINGsche Lösung wird reduziert; als Produkte der Einwirkung alkalischer Kupferlösung werden Oxymethylribonsäure, Glucosidomannonsäure und Ameisensäure genannt (11). Maltosazon scheidet sich nach 1½ stündigem Kochen von Maltose mit Phenylhydrazin im Überschuß in einzelnen gelben Nädelchen beim Erkalten ab; es ist in Eisessiglösung linksdrehend, F 206°. Bei der mikrochemischen Anwendung der Probe (in Glycerinlösung angestellt) soll es möglich sein, aus der Krystallform des Osazons die Diagnose auf Maltose zu stellen (12). Eine Unterscheidung von Maltose und Glucose mit Hilfe der Osazonprobe ist im allgemeinen nicht leicht (13). Man kann aus Gemischen beider Zucker durch Saccharomyces Marxianus, der Maltose nicht angreift, den Traubenzucker vergären lassen und so die Maltose isolieren (14).

---

1) BERTHELOT, Compt. rend., *46*, 1276 (1858); Ann. de Chim. et Phys. (1859), p. 273. DRAGGENDORFF, Chem. Zentr. (1887), p. 1374. G. APPING, Diss. (Dorpat 1885). C. BÖNING, Diss. (Dorpat 1888). Nach C. SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. Chem. Ges., *26*, 1331, enthält Trehalamanna 16 % eines in Trehalose spaltbaren Kohlenhydrates Trehalum $C_{24}H_{42}O_{81}$. — 2) MUNTZ, Compt. rend., *76*, 648. — 3) MAQUENNE, Compt. rend., *112*, 947. E. WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem. *19*, 70 (1894). — 4) E. FISCHER u. K. DELBRÜCK, Ber. Chem. Ges., *42*, 2776 (1909). — 5) W. C. DE GRAAFF, Pharm. Weekbl., *42*, 685 (1905). — 6) DUBRUNFAUT, Ann. de Chim. et Phys. (3), *21*, 178 (1847). — 7) STINGL u. MORAWSKI, Monatsh. Chem., *7*, 188. LEVALLOIS, Compt. rend., *90*, 1293; *93*, 281. — 8) O'SULLIVAN, Ber. Chem. Ges., *5*, 485 (1872); *9*, 281 (1876). E. SCHULZE, Ebenda, *7*, 1047 (1874). — 9) A. HERZFELD, Ber. Chem. Ges., *28*, 440 (1895). — 10) G. SCHLIEPHACKE, Lieb. Ann., *377*, 164 (1910). — 11) W. L. LEWIS, Amer. Chem. Journ., *42*, 301 (1909). — 12) S. MANGHAM, New Phytologist, *10*, 160 (1912). p-Bromphenylosazon: E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *44*, 1898 (1911). — 13) L. GRIMBERT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *17*, 225 (1903). J. L. BAKER u. DICK, The Analyst, *30*, 79 (1905). — 14) A. CROFT HILL, Proc. Chem. Soc., *17*, 45 (1901).

Oxydation mit Bromwasser liefert Maltobionsäure; dieselbe ist (ebenso wie Lactobionsäure) durch die Verdauungsenzyme nur schwer angreifbar (1). Energische Einwirkung von Cl und Ag_2O gibt d-Gluconsäure und Zuckersäure. Bei Einwirkung von Alkalien auf Maltose entsteht Glucose und ein unvergärbarer, durch verdünnte Säuren in Glucose übergehender Stoff, welcher eine Anhydroglucose zu sein scheint (2). Säureinversion bildet aus Maltose nur Traubenzucker. Hierbei kommt nach KOPACZEWSKI (3), wie bei anderen Zuckerhydrolysen, wesentlich der Grad der elektrolytischen Dissoziation der Säure für die Geschwindigkeit des Vorganges in Betracht. Verdünnte Citronensäure spaltet nach PIERAERTS (4) Saccharose weit schneller als Maltose, so daß man dadurch beide Zucker behufs quantitativer Bestimmung trennen kann. Maltose spaltende Enzyme oder Maltasen (früher vielfach auch „Glucase" genannt), sind für Pilze (z. B. „Takadiastase" von Aspergillus Oryzae, Hefe) aber auch für Phanerogamen (Zea Mays) nachgewiesen. Das Geschwindigkeitsgesetz der Hydrolyse dürfte in allen Fällen dem unimolekularen Gesetz entsprechen (5). Auf Grund des Verhaltens zu Enzymen kam ARMSTRONG (6) zu der Auffassung, daß Maltose ein Glucose-α-Glucosid sei, die Isomaltose aber das stereoisomere β-Glucosid.

Aus Trisacchariden künstlich gewonnene Doppelzucker sind Melibiose, Gentiobiose und Turanose, so wie man die Cellobiose beim Abbau der Cellulose erhalten hat.

In den reifen Früchten von Astragalus caryocarpus soll nach FRANKFORTER (7) eine Biose vorkommen (Astragalose), deren Natur aber noch unsicher ist. Das gleiche gilt von der von KROMER (8) aus den Samen der Pharbitis Nil dargestellten Pharbitose.

B. Trisaccharide.

Raffinose oder Melitriose wurde 1876 zuerst von LOISEAU (9) aus Rübenmelasse isoliert. Später erwies sich damit die „Melitose" aus Eucalyptusmanna (10), und der durch RITTHAUSEN (11) aus Baumwollsamen dargestellte Zucker identisch. Aus Gerste gewann O'SULLIVAN (12) Raffinose. Die Raffinose zählt wohl unter die weit verbreitet vorkommenden zusammengesetzten Zucker.

SCHEIBLER (13) bewies, daß die Raffinose ein Trisaccharid der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ sein müsse, was mit Hilfe der plasmolytischen Methode von DE VRIES (14) bestätigt werden konnte. Raffinose läßt sich durch ihre starke

1) H. BIERRY u. J. GIAJA, Compt. rend., *147*, 268 (1908). — 2) LOBRY DE BRUYN u. A. VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *18*, 147 (1899). — 3) W. KOPACZEWSKI, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 850 (1912). — 4) J. PIERAERTS, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *26*, 562, 650 (1909). — 5) A. E. TAYLOR, Journ. of Biol. Chem., *5*, 405 (1909). V. HENRI u. CH. PHILOCHE, Soc. Biol., *57*, 170 (1904). — 6) E. F. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc., *76*, B (1905), Nr. 513. — 7) G. B. FRANKFORTER, Amer. Journ. Pharm., *72*, 320 (1900). — 8) N. KROMER, Arch. Pharm., *234*, 459 (1896). — 9) D. LOISEAU, Compt. rend., *82*, 1058 (1876); Chem. Zentr. (1897), *II*, 520. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *18*, 3087 (1885). A. HERZFELD, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1910), p. 1204. ZIKOWSKI, Amer. Sug. Ind., *13*, 8 (1911). — 10) Eukalyptusmanna: BERTHELOT, Ann. de Chim. et Phys. (3), *46*, 66. J. JOHNSTON, Journ. prakt. Chem., *29*, 485 (1843). TH. ANDERSON, Ebenda, *47*, 449 (1849). F. W. PASSMORE, Chem. Zentr. (1891), *I*, 575. P. RISCHBIET u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *18*, 2611 (1885). — 11) H. RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., *29*, 351 (1884), „Gossypose". — 12) C. O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. (1886), p. 70. — 13) C. SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *18*, 1409, 1779 (1885); *19*, 2868 (1886). — 14) H. DE VRIES, Botan. Ztg. (1888), p. 393; Compt. rend. (1888), p. 751. Kryoskopische Bestimmung: TOLLENS u. F. MAYER, Ber. Chem. Ges., *21*, 1566 (1888).

Löslichkeit in Methylalkohol von Rohrzucker trennen (1), ebenso durch die größere Löslichkeit ihres Monostrontiumsaccharates. Wässerige Raffinoselösungen sind stark rechtsdrehend, $[\alpha]_D + 104$ bis 105^0, ohne Mutarotation; sie reduzieren nicht und liefern kein Osazon. TOLLENS mit seinen Schülern RISCHBIET, GANS und HAEDICKE fanden zuerst, daß bei der Hydrolyse von Raffinose zunächst Fructose abgespalten wird, und sodann Galactose und d-Glucose entstehen. PASSMORE (2) isolierte die Osazone. Daß tatsächlich zwei scharf trennbare Phasen der Raffinosespaltung existieren, bestätigten auch SCHEIBLER und MITTELMEIER (3). Zuerst entsteht d-Fructose und das Disaccharid Melibiose; letzteres zerfällt weiter in Glucose und Galactose. Ähnliches dürfte auch bei anderen Trisacchariden stattfinden (4). Später fand man, daß durch manche Hefen (Oberhefe) die Raffinose nur in Melibiose und Fructose gespalten wird, die Melibiose aber nicht weiter zerlegt werden kann (5). Melibiose krystallisiert, ist stark rechtsdrehend $[\alpha]_D + 129{,}64^0$, gibt ein Osazon von F 178—179⁰. FISCHER und ARMSTRONG (6) gewannen Melibiose synthetisch. Dies ist jedoch nicht die einzige Art von enzymatischer Aufspaltung der Raffinose. NEUBERG (7) fand, daß Raffinose durch Emulsion zu Saccharose und Galactose hydrolysiert wird, so daß gerade die in der Melibiose vorhandene Kuppelung gelöst wird. Man kann die Raffinose demnach auch als β-Galactosid der Saccharose betrachten. Nach allem wird es also ein einheitliches Raffinose spaltendes Enzym nicht geben. Die biologisch bedeutsamere Spaltung der Raffinose ist die in Fructose und Melibiose. Man hat in allen Fällen, wo Raffinose biologisch angegriffen wird, rapide Abspaltung von Fructose beobachtet (8). Da es sich hierbei um eine Lösung einer Saccharosebindung handelt, könnte man daran denken, daß jedes Invertin diese Hydrolyse zu bewirken vermag; doch ist die Geschwindigkeitskonstante der Melibioseabspaltung eine geringere als jene der Saccharosespaltung (9). Dies gilt auch für die Säurehydrolyse, wo ARMSTRONG (10) das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei der Hydrolyse von Saccharose und Raffinose verglich.

Saccharose:	HNO_3 464;	HCl 500;	H_2SO_4 549
Raffinose:	„ 390;	„ 419;	„ 446

Die quantitative Bestimmung der Raffinose erfolgt polarimetrisch, eventuell kombiniert mit Invertin und Emulsineinwirkung (11), oder vor und nach Spaltung mit Citronensäure (12). Nach DAVOLL (13) ist die Methode von CLERGET mit einigen Modifikationen die beste. Zum Nachweise dient ferner die Galactosebildung bei der Spaltung, mit Bestimmung der Schleimsäure (14) oder der Abscheidung als Methylphenylhydrazon (15).

---

1) H. PELLET, Ztsch. Ver. deutsch. Rübenzuckerindustr. (1910), p. 1200. — 2) PASSMORE, Chem. Zentr. (1891), *I*, 575. — 3) C. SCHEIBLER u. H. MITTELMEIER Ber. Chem. Ges., *22*, 1678 (1889). J. PIERAERTS, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *23*, 1143 (1906). — 4) A. WOGRINZ, Ztsch. physik. Chem., *44*, 571 (1903). — 5) A. BAU, Chem.-Ztg., *26*, 69 (1902). — 6) FISCHER u. ARMSTRONG, Ber. Chem. Ges., *35*, 3146 (1902). Eigenschaften der Melibiose: A. BAU, Chem.-Ztg., *21*, 186 (1897); Woch.schr. Brauerei, *16*, 397 (1899). LOISEAU, Chem. Zentr. (1903), *II*, 1243. A. BAU, Ztsch. Ver. deutsch. Rübenzuckerindustr. (1904), p. 481. — 7) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *3*, 519, 535 (1907); Ztsch. Ver. deutsch. Rübenzuckerindustr. (1907), p. 440, 453, 456. — 8) H. BIERRY, Biochem. Ztsch., *44*, 426 (1912). — 9) E. BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *152*, 1060 (1911). — 10) H. E. ARMSTRONG u. W. H. GLOVER, Proceed. Roy. Soc., *80*, B, 312 (1908). — 11) E. BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *149*, 361 (1909). — 12) J. PIERAERTS, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *23*, 1261 (1906). — 13) D. DAVOLL, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 1019 (1903). — 14) R. CREYDT, Ber. Chem. Ges., *19*, 3115 (1886). — 15) R. OFNER, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *31*, 326 (1906).

Melezitose ist ein nur von wenigen pathologischen Pflanzenprodukten bekanntes Trisaccharid: Lärchenmanna nach BERTHELOT (1), Alhagimanna nach VILLIERS (2) und Honigtau der Linde nach MAQUENNE (3) sind bisher die einzigen Fundorte. Man gewinnt sie am besten aus der „Manna" der zentralasiatischen Alhagi camelorum FISCH. Melezitose ist unvergärbar, nicht reduzierend, dreht rechts, nach Tanret (4) mit $[\alpha]_D + 88,6^0$. Wie ALEKHINE (5) fand, spalten sie verdünnte Säuren zunächst in d-Glucose und das Disaccharid Turanose. Endprodukt ist ausschließlich Traubenzucker. Turanose ist eine Aldobiose von unbekannter Konstitution, durch Hefe und die gewöhnlich benützten Enzyme nur sehr wenig angreifbar, reduzierend; ihr Osazon schmilzt bei 215 bis 220° (6). Gentianose, bisher nur vom Rhizom der Gentiana lutea (wohl auch anderer Gentiana-Arten) bekannt, von A. MEYER (7) als neues Polysaccharid entdeckt und von BOURQUELOT und HÉRISSEY (8) als Triose bestimmt. Sie ist krystallisiert bekannt; ihre Lösung dreht rechts. Durch Säurehydrolyse oder Hefeauszug zerfällt sie analog der Raffinose in Fructose und Gentiobiose. Letztere ist nach BOURQUELOT eine krystallisierbare Aldobiose, rechtsdrehend, aus zwei Glucoseresten konstituiert, doch von der Turanose und Maltose sicher verschieden. Die Bindung der Glucosereste dürfte nach Art der β-Glucoside anzunehmen sein, da Aspergillusenzym und Emulsin nachweislich angreifen, während Hefeinvertin wirkungslos ist. Manninotriose ist ein durch TANRET (9) in der Manna von Fraxinus Ornus entdecktes Trisaccharid, welches bei der Hydrolyse 1 Äqu. d-Glucose und 2 Äqu. Galactose liefert. Die Konstitution ist unbekannt. Manninotriose soll durch Hefe langsam angegriffen werden. Sie ist rechtsdrehend, reduzierend, gibt, mit Bromwasser oxydiert, Manninotrionsäure; letztere kann zu Gluconsäure und Galactose gespalten werden.

Rhamninose ist ein durch CH. u. G. TANRET (10) bei der Spaltung des natürlichen Glucosids Xanthorrhamnin aufgefundenes Trisaccharid, welches bei der Hydrolyse 2 Äqu. Rhamnose und 1 Äqu. Galactose gibt. TANRET spricht weniger passend von „Rhamnobiose", während wir es mit einer Triose in Glucosidbindung zu tun haben. In Rhamnusfrüchten fand TANRET ein gleichzeitig vorkommendes und auf Rhamninose wirksames Enzym, Rhamninase. Die Rhamnustriose ist unvergärbar, reduziert Fehling, dreht links, gibt kein Osazon. Mit Brom oxydiert liefert sie Rhamnotrionsäure $C_{18}H_{32}O_{15}$, die bei der Hydrolyse in Galactonsäure und 2 Äqu. Rhamnose zerfällt.

C. Tetrasaccharide.

Unter diesen Polysacchariden scheint die Stachyose bei Blütenpflanzen in Speicherorganen nicht allzu selten vorzukommen. PLANTA

1) BERTHELOT, Ann. de Chim. et Phys. (3), *46*, 87; *55*, 282. BIOT, Journ. prakt. Chem., *27*, 60 (1842). — 2) A. VILLIERS, Compt. rend., *84*, 35 (1877); in einer von ORLOFF [Chem. Zentr. (1897), *II*, 1068] untersuchten Alhagimanna fand sich nur Saccharose. — 3) L. MAQUENNE, Compt. rend., *117*, 127 (1893). — 4) G. TANRET, Compt. rend., *142*, 1424 (1906); Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 816 (1906). — 5) A. ALEKHINE, Ann. de Chim. et Phys. (6), *18*, 532 (1889); Ber. Chem. Ges., *22*, Ref. 759 (1889). — 6) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *27*, 2486 (1894). — 7) A. MEYER, Ztsch. physiol. Chem., *6*, 135 (1882). BOURQUELOT, Compt. rend., *126*, 280, 1045 (1898). — 8) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *132*, 571 (1901); *135*, 290 (1902); Journ. Pharm. et Chim. (6), *16*, 417, 513, 578 (1902); Compt. rend., *136*, 762, 1143 (1903). — 9) TANRET, Compt. rend., *134*, 1586 (1902); Bull. Soc. Chim. (3), *27*, 947 (1902). — 10) CH. u. G. TANRET, Compt. rend., *129*, 725 (1899); Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 1065, 1073 (1899).

und SCHULZE (1) entdeckten diesen Zucker 1890 zuerst in den Knollen der japanischen Stachys tuberifera, TANRET (2) wies später nach, daß das von ihm in Eschenmanna aufgefundene Tetrasaccharid mit Stachyose völlig identisch ist. Sie ist bei Labiaten verbreitet, jedoch ist sie auch in Jasminum und anderen Pflanzen gefunden worden. Stachyose ist krystallisiert bekannt, dreht rechts (+ 148° 9′) und liefert bei der Hydrolyse zunächst Fructose und Manninotriose, sodann aus letzterer Glucose und Galactose. Invertin spaltet Fructose nach VINTILESCO (3) wohl ab, doch könnte es nach BIERRY (4) immerhin sein, daß alle analog gebauten Fructoside des Raffinosetyps durch eine „Lävulopolyase" ein von Invertin verschiedenes Enzym gespalten werden. Die Galactosebindung läßt sich nach NEUBERG (5) auch hier durch β-Glucosid-Enzyme, am besten durch Kefirlactase, Hefemaltase, weniger gut durch Mandelemulsin lösen.

In der Wurzel von Verbascum Thapsus fand BOURQUELOT (6) ein sehr ähnliches Polysaccharid, welches sich durch etwas stärkere Rechtsdrehung und höheren Schmelzpunkt unterscheidet; es wurde als Verbascose bezeichnet.

Die Lupeose, von SCHULZE und STEIGER (7) zuerst aus den Samen von Lupinus luteus dargestellt, aber in Leguminosensamen verbreitet, ist ein der Stachyose gleichfalls in vieler Hinsicht sehr ähnliches Polysaccharid. Es liefert, wie Stachyose bei der Spaltung, Fructose, Glucose und Galactose und gehört zu den Tetrasacchariden. Lupeose kennt man nur amorph; die Lösung dreht rechts und reduziert Fehling nicht. Nach TANRET dürfte die Lupeose nur unreine Stachyose sein.

Alle höheren Kohlenhydrate sind in ihrer Konstitution noch völlig unbekannt. Sie entsprechen sämtlich der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)n \cdot H_2O$ (8) und sind, soweit man weiß, Derivate von d-Glucose, d-Fructose und d-Galactose unter den Hexosen und l-Arabinose und l-Xylose unter den Pentosen, wozu noch Methylpentosen (Rhamnose, Fucose) als Stammsubstanzen kommen. Sie finden ihren Platz in der speziellen Organchemie, da allgemeines über sie kaum zu sagen ist.

§ 5.

Anhang: Bildung von Huminstoffen aus Zucker.

Unter verschiedenen Umständen entstehen aus Zucker und Kohlenhydraten amorphe, dunkel gefärbte Produkte, die seit langem wegen ihrer äußerlichen Ähnlichkeit mit dem „Humus" der Ackererde als „Huminstoffe" bezeichnet werden. Man sprach andererseits auch von „Ulmin", eine Benennung, die von VAUQUELIN (1797) (9) herrührt, welcher die ähnlich aussehenden Stoffe aus erkrankten Ulmenrinden untersuchte.

---

1) A. v. PLANTA u. E. SCHULZE, Ber. Chem. Ges., *23*, 1692 (1890); *24*, 2705 (1891). E. SCHULZE, Ebenda, *43*, 2230 (1910). — 2) C. TANRET, Compt. rend., *134*, 1586 (1902); *136*, 1569 (1903). — 3) J. VINTILESCO, Journ. de Pharm. et Chim. (6), *30*, 167 (1909). — 4) H. BIERRY, Biochem. Ztsch., *44*, 446 (1912); Compt. rend., *152*, 465, 904 (1911). — 5) C. NEUBERG u. LACHMANN, Biochem. Ztsch., *24*, 171 (1910). — 6) E. BOURQUELOT u. M. BRIDEL, Compt. rend., *151*, 760 (1910). — 7) SCHULZE u. STEIGER, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 372. E. SCHULZE, Ber. Chem. Ges., *25*, 2213 (1892); *43*, 2230 (1910); Ztsch. physiol. Chem., *61*, 279 (1909); *69*, 366 (1910). — 8) KILIANI, Chem.-Ztg. *32*, 366 (1908). — 9) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *21*, 39 (1797). KLAPROTH, Gehlens Journ., *4*, 329 (1804).

Schon die älteren Chemiker, wie BRACONNOT, MITSCHERLICH, BOULLAY, MALAGUTI und MULDER (1), wußten, daß man durch andauernde Einwirkung von Alkalien und Säuren solche dunkelgefärbte Massen aus Zucker wie aus Kohlenhydraten erhält. MULDER benannte die in Wasser und Alkali unlösliche Fraktion dieser Stoffe als „Humin" und „Ulmin", während der in Alkali lösliche Anteil als „Humin- und Ulminsäure" geführt wurde. Daß die letzteren Stoffe tatsächlich Säurecharakter haben, wurde auch in den genauen und kritischen Studien von HOPPE-SEYLER (2) über die Huminsubstanzen in neuerer Zeit bestätigt. MULDER hatte angenommen, daß bei der Bildung dieser Produkte Aufnahme von Luftsauerstoff eine Rolle spiele. HOPPE-SEYLER fand dies nicht zutreffend. Die Huminbildung aus Zucker erfolgt auch bei Luftabschluß. Auf eine Wiedergabe der Formeln, welche MULDER für seine Präparate aufstellte, können wir heute wohl verzichten. In den Untersuchungen von SESTINI (3), ferner jenen von CONRAD und GUTHZEIT (4), wird gezeigt, daß diese Stoffe bei schärferem Trocknen Wasser, CO_2 und Ameisensäure verlieren. Die Präparate von CONRAD und GUTHZEIT hatten 62,3—66,5 % C und 3,7—4,6 % H. HOPPE-SEYLER hat in seinen erwähnten umfassenden Studien Huminstoffe aus Cellulose, Zucker, aber auch aus Gerbstoffroten und Phlobaphenen dargestellt und gefunden, daß Erhitzen mit reinem Wasser auf 180—200° bei diesen Stoffen noch nicht genügt, um Huminstoffbildung zu erzielen; es ist vielmehr Gegenwart von etwas Alkali nötig. Es entstehen in der Regel außer Humin noch Protocatechusäure, Brenzcatechin, Oxalsäure, Wasserstoff und Methan. Bei Methangärung von Cellulose und anaerober Gärung von Holzgummi werden keine Huminstoffe gebildet. In der Kalischmelze von Gerbstoffroten, Phlobaphenen, Huminsäure aus Rohrzucker erhielt HOPPE-SEYLER dunkelbraune, in Wasser quellbare, aber nur sehr wenig lösliche Produkte, welche in Alkali leicht löslich sind, durch Säure flockig gefällt werden, sich aber auch in Alkohol lösen. HOPPE-SEYLER nannte diese Stoffgruppe Hymatomelansäuren; sie enthielten 65,4—65,5 % C und 4,2—4,7 % H. Auch die Huminsubstanzen aus abgestorbenen Pflanzenteilen, sowie aus Torf und Braunkohlen, gaben solche Hymatomelansäuren. Sowohl von den Gerbstoffroten als von Huminstoffen unterschied HOPPE-SEYLER drei Gruppen: 1. Stoffe, die unlöslich in Alkali und Alkohol sind, sich mit Alkali zu schleimigen Massen verbinden und mit Ätzkali geschmolzen in Substanzen der beiden anderen Gruppen übergehen; diese Gruppen umfaßt MULDERS Humine und Ulmine. 2. Stoffe, die in verdünntem Alkali auch bei starker Verdünnung völlig löslich sind und durch Säuren als voluminöse Niederschläge gefällt werden, die sich in Alkohol nicht lösen; hierher zählt ein Teil der Gerbstoffrote und die Humin- und Ulminsäure. 3. Stoffe, die in Alkali löslich sind, durch Säure aus der Lösung gefällt werden; der Niederschlag ist nach Auswaschen leicht löslich in Alkohol; bei Abdestillieren des Alkohols aus diesen Lösungen entsteht bei genügender Konzentration an der Oberfläche eine sich runzelnde Haut; nach dem Erkalten hat man gallert-

---

1) BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys., *12*, 191. MITSCHERLICH, Lehrbuch, 3. Aufl., *I*, 534. P. BOULLAY, Ann. de Chim. et Phys. (2), *43*, 273 (1830). MALAGUTI, Ebenda(2), *59*, 407 (1835). G. J. MULDER, Journ. prakt. Chem., *21*, 203 (1840). Berzelius Jahresber., *21*, 443 (1842). J. MOLESCHOTT, Physiol. d. Stoffwechsels (1851), p. 9. — 2) F. HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 92 (1889). — 3) F. SESTINI, Ber. Chem. Ges., *13*, 1877 (1880); Landw. Versuchsstat., *27*, 163 (1881); *26*, 285. — 4) M. CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. Chem. Ges., *19*, 2844 (1886).

artige brüchige Massen vor sich, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder schmelzen; sie sind nach dem Trocknen in Alkohol gar nicht oder sehr unvollkommen löslich. Hierher gehören die Phlobaphene der Rinden, ein Teil der Humin- und Ulminsäuren und die Hymatomelansäuren. Bei Bildung der Hymatomelansäuren spielt nach HOPPE-SEYLER sicher energische Oxydation mit, während bei der Bildung von Huminstoffen aus Gerbstoffen und Kohlenhydraten Sauerstoffzutritt nicht nötig ist. Neben Hymatomelansäuren entstehen in der Kalischmelze der Huminstoffe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protocatechusäure, etwas Brenzcatechin. Den Hymatomelansäuren würden nach der elementaren Zusammensetzung die Formeln $C_{26}H_{22}O_9$ und $C_{26}H_{20}O_9$ entsprechen. Sie sind Säureanhydride. Auch BERTHELOT und ANDRÉ (**1**) betrachten die Zuckerhuminstoffe als ein Gemenge von kondensierten Säureanhydriden. UDRANSZKY (**2**) erhielt bei Anwesenheit von Harnstoff durch mäßige Säurewirkung auf Zucker N-haltige Huminstoffe. Über die chemische Natur der Huminstoffe, in denen wohl geschlossene Kohlenstoffringe anzunehmen sind, läßt sich heute noch nicht das mindeste sagen (**3**).

BERTHELOT (**4**), von dem eine der jüngsten Arbeiten über Zuckerhumine herrührt, nimmt an, daß die aus Zucker mit konzentrierter HCl frisch bereitete Huminsäure der Formel $C_{18}H_{14}O_6$ entspricht; in ihr sei eine Alkoholsäure enthalten, die ein lösliches Barytsalz bildet und kein Furfurol abspalten kann. ROBERTSON und IRVINE (**5**) geben einer aus Rohrzucker dargestellten Huminsäure die Zusammensetzung $C_{39}H_{32}O_{14}$, die konstant wiedergefunden wurde.

Anschließend sei auch das Nötigste über die Huminstoffe der Ackererde und der Torfmoore erwähnt, die als Substrat für die Pflanzendecke der Erde ernährungsbiologisch eine wichtige Rolle spielen. Die von Pflanzen bewachsene Erdschicht ist bekanntlich sehr reich an organischen Verbindungen. Man findet darin harzartige, fettartige und wachsartige Substanzen, sowie Fettsäuren und noch deren Glyceride (**6**), wie auch Paraffinkohlenwasserstoffe (**7**); sodann stickstoffhältige Stoffe wie Eiweißderivate und etwas Aminosäuren (**8**) und endlich N-hältige und N-freie dunkelgefärbte Stoffe, die großenteils in Alkali löslich sind und seit BERZELIUS als „Humussäuren" im engeren Sinne geführt werden. Die Annahme liegt nahe, daß diese äußerlich den Zuckerhuminsäuren ähnlichen Bodensubstanzen sich aus den Kohlenhydraten abgestorbener Pflanzenteile herleiten, doch muß man sagen, daß ein chemischer Vergleich der natürlichen und künstlichen Humusstoffe wesentliche Unterschiede ergibt und deutliche Beziehungen zu den Zuckerhuminen bisher nicht zutage treten (**5**). Übrigens sind manche Kohlenhydrate,

---

1) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *112*, 916, 1237 (1891); *114*, 41 (1892); *123*, 567 (1896). — **2**) L. v. UDRANSZKY, Ztsch. physiol. Chem., *12*, 33 (1887). — **3**) Zur chemischen Konstitution der Huminstoffe: F. SESTINI, Chem. Zentr. (1902), *I*, 182. Huminsubstanzen aus Lävulose: RAYMAN u. ŠULC, Chem. Zentr. (1895), *II*, 593; aus Arabinose: BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *123*, 625 (1896). Die Meinung von ST. BENNI [Ztsch. Naturwiss., *69*, 145 (1897)], daß bei Oxydation von mäßig konzentrierter Zuckerlösung mit verdünnter neutraler $KMnO_4$-Lösung Humin, mit alkalischem $KMnO_4$ Huminsäure entsteht, trifft nicht zu [v. FEILITZEN u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *30*, 2581 (1897)]. — **4**) BERTHELOT, Compt. rend., *141*, 433 (1905). — **5**) R. A. ROBERTSON, J. C. IRVINE u. DOBSON, Biochem. Journ., *2*, 458 (1907). Zusammenfassung bei V. GRAFE in Abderhaldens biochem. Handlex., *2*, 94 (1911). — **6**) MULDER, Ackerkrume, *1*, 527; *2*, 64 (1861). O. SCHREINER u. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 78 (1911). — **7**) O. SCHREINER u. SHOREY, Ebenda, p. 81 (1911). — **8**) SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 513 (1907).

besonders Pentosane und Methylpentosane im Humusboden noch unverändert auffallend reichlich vertreten (**1**). Bestimmte Tatsachen über die charakteristischen Stoffe des Ackerhumus sind leider erst sehr spärlich vorhanden. Studien darüber rühren bereits von ACHARD, SAUSSURE und SPRENGEL (**2**) her. BERZELIUS (**3**) beschrieb in seiner bekannten Untersuchung über die Deposita des Wassers der Porlaquelle seine „Quellsäure“ und „Quellsatzsäure“, denen MULDER (**4**) noch die Geinsäure, Humussäure und Ulminsäure hinzufügte — Angaben, die heute nur mehr historisches Interesse besitzen. REINITZER (**5**) machte in neuerer Zeit darauf aufmerksam, daß Huminstoffe Fehlings Lösung kräftig reduzieren, und er denkt an ein etwaiges Vorkommen von Kondensationsprodukten aldehydartiger Körper. Daß auch ohne Mitwirkung von Mikrobien Huminsäuren und ihre Salze bei Zutritt von freiem Sauerstoff sich unter CO_2-Abspaltung zersetzen, hat NIKITINSKY (**6**) gezeigt. Vermehrte Feuchtigkeit begünstigt diese Oxydationsprozesse sehr, auch Lichtzutritt scheint zu fördern. Wahrscheinlich bestehen die Huminsäuren aus einem leicht oxydierbaren Anteil und einem stabilen Rest. In jüngster Zeit hat es nicht an erfolgreichen Bemühungen gefehlt, die Errungenschaften der Kolloidchemie für das Studium der in ihrem ganzen Verhalten typisch kolloidalen Humussubstanzen heranzuziehen. Besonders die Forschungen von BAUMANN und GULLY (**7**) für die Humussäuren aus Torf haben ergeben, daß es sich hier um Kolloidlösungen von elektronegativem Charakter und unmeßbar kleinem Leitvermögen handelt, die bis zu einem gewissen Grade durch Adsorptionsbindungen das Vorkommen wirklicher Säuren vortäuschen können. Ob man das Recht hat mit BAUMANN die Existenz von Humussäuren überhaupt in Frage zu stellen, ist nach den Ergebnissen von ODÉN (**8**) noch zweifelhaft, welcher aus Sphagnumtorf Alkaliverbindungen nicht kolloider Natur darstellte, welche möglicherweise Säureverbindungen im chemischen Sinne bedeuten. Interessant sind die Beobachtungen von BAUMANN, daß die kolloiden Eigenschaften der frischen Sphagnumblätter, resp. deren Zellmembranen bereits in allen wesentlichen Stücken dem Charakter der Torfkolloide entsprechen (**9**). Die Kolloidchemie der Ackererde ist kaum erst in Angriff genommen und verspricht wichtige Aufklärungen zur Ernährungslehre der Landpflanzen zu geben (**10**).

Zweifellos spielen verschiedenartige Bodenmikrobien eine wichtige Rolle bei der Humifizierung des Pflanzenabfalles, doch könnten auch Oxydationsprozesse im Zusammenhange mit dem Wachstum höherer Pflanzen nach SCHREINER (**11**) in Betracht kommen. Von verschiedenen Pflanzen haben Fadenpilze nach dem übereinstimmenden Urteile einer Reihe von Forschern

---

1) Vgl. E. MICHELET u. SEBELIEN, Chem.-Ztg., *30*, 356 (1906). — **2**) C. SPRENGEL, Lehre v. Dünger (1839), p. 404, 413. SAUSSURE, Recherch. chim., p. 162. — **3**) BERZELIUS, Pogg. Ann., *29*, 1 (1833); Ann. de Chim. et Phys. (2), *54*, 219 (1833). — **4**) MULDER, Journ. prakt. Chem., *19*, 244; *20*, 265 (1840); Physiol. Chem. (1844), p. 153; Chem. d. Ackerkrume, *1*, 308, 442 (1861). — **5**) F. REINITZER, Botan. Ztg. (1900), *1*, 59. — **6**) J. NIKITINSKY, Jahrb. wiss. Botan., *37*, 365 (1902). — **7**) A. BAUMANN, Mitteil. kgl. bayr. Moorkult.-Anst., III u. IV (1910). VAN SCHERMBECK, Journ. prakt. Chem., *75*, 517 (1907). STREMME, Ztsch. prakt. Geol., *17*, 353 (1909). A. STUTZER, Ztsch. angewandt. Chem., *23*, 1760 (1910). — **8**) Sv. ODÉN, Ber. Chem. Ges., *45*, 651 (1912); Arkiv f. Kemi (1912), Nr. 24. R. ALBERT, Ztsch. prakt. Geol., *17*, 528 (1909); *19*, 72 (1911). BR. TACKE u. SÜCHTING, Landw. Jahrb., *41*, 717 (1911). H. SÜCHTING, Landw. Versuchsstat., *70*, 1 (1909). — **9**) BAUMANN, l. c., auch A. WIELER, Ber. Botan. Ges., *30*, 394 (1912). — **10**) Vgl. ROHLAND, Landw. Jahrb., *36*, 473 (1907); Ztsch. physiol. Chem., *59*, 325 (1909). W. THAER, Journ. Landwirtsch., *60*, 1 (1912). — **11**) O. SCHREINER u. REED, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 85 (1908).

einen viel größeren Anteil an der Humusbildung als die Bodenbacterien (1). Näheres Interesse könnte endlich die Torfbildung für die Pflanzenbiochemie gewinnen (2). Noch in der Braunkohle finden sich Huminsubstanzen in größerer Menge (3). Über den Prozeß der Torf- und Kohlebildung ist biochemisch eigentlich so gut wie gar nichts bekannt.

Für die im Boden lebenden Organismen ist die Rolle der Huminstoffe noch ungewiß. Nach NIKITINSKY verarbeiten Bodenmikroben Huminsäuren, allein als Kohlenstoffquelle dargereicht, nicht, doch wirkt die Gegenwart von Mikroben sehr stark fördernd auf die Huminsäureoxydation. ROBERTSON und IRVINE (4) fanden hingegen die natürlichen und künstlichen Huminsäurepräparate durch Penicillium ausnützbar. Möglicherweise wirken Humusverbindungen oft nicht als Nahrungsmaterial, sondern als chemische Reizstoffe (5). Nach MOLLIARD (6) können aber auch höhere Pflanzen Huminkohlenstoff direkt aufnehmen und ausnützen, was jedoch höchstens eine minimale Bedeutung für das Pflanzenleben haben kann. Erwähnt sei schließlich, daß die in den Blattnischen humussammelnder Epiphyten sich ansammelnden humifizierbaren Reste nach MIEHE (7) ganz ähnliche Prozesse der Veränderung durchmachen wie im Erdboden selbst.

Abschnitt 2: Die Saccharide im Stoffwechsel der niederen Pflanzen.

Sechstes Kapitel: Zucker und Kohlenhydrate bei Pilzen und Bacterien.

§ 1.

Zuckeralkohole, Hexosen und Hexobiosen.

Die Zucker und Kohlenhydrate der Pilze bieten viel Interesse, nachdem Stoffe, welche sonst im Pflanzenreiche, selbst bei saprophytischen oder parasitischen Gewächsen sehr selten sind oder ganz fehlen, hier sehr verbreitet auftreten (Glykogen, Trehalose, Mannit) und andererseits sonst sehr häufig vorkommende Stoffe, wie Stärke, Rohrzucker, vermißt werden. Bisher wurden bei Pilzen nachgewiesen: Mannit, Sorbit und Volemit, Traubenzucker, Trehalose, Glykogen und einige Kohlenhydrate wenig bekannter Natur, wie Mycodextrin, Mycoinulin, Mycetid.

---

1) D. CARBONE u. MARINCOLA-CATTANEO, Arch. Farm. Sper., *7*, 265 (1908). O. SCHREINER u. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 1674 (1910). C. J. KONING, Arch. Néerland (2), *9*, 34 (1904). B. HEINZE, Landw. Mitteil. Prov. Sachsen (Halle 1909), p. 145. — 2) Lit. W. ZAILER u. WILK, Ztsch. Moorkult. (1907), p. 1. L. ROGER u. E. VULQUIN, Compt. rend., *147*, 1404 (1908). MIKLAUZ, Ztsch. Moorkult. (1908), p. 285. — 3) BOUDOUARD, Compt. rend., *147*, 986 (1908). E. DONATH, Ztsch. angewandt. Chem., *22*, 1491 (1909). O. MANOUSCHEK, Braunkohle, *8*, 73 (1909). — 4) B. A. ROBERTSON u. IRVINE, Biochem. Journ., *2*, 458 (1907). — 5) Für Hefe: DZIERZBICKI, Anzeig. Akad. Krakau (1909), p. 651. Höhere Pfl. SCHREINER, SKINNER u. REED, U. S. Dept. Agric. (1907). — 6) M. MOLLIARD, Compt. rend., *154*, 291 (1912). — 7) H. MIEHE, Math.-physik. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, *32*, 376 (1911).

Mannit, und zwar d-Mannit, ist bei Pilzen äußerst verbreitet, und bildet häufig die Hauptmasse des stickstoffreien Reservematerials. Sein Aldehyd, die d-Mannose, wurde bisher in Pilzen noch nicht konstatiert. In Hutpilzen findet sich bis 20 % des Trockengewichtes an Mannit. Sein Vorkommen bei Pilzen kannten schon VAUQUELIN und BRACONNOT (1), und es war in neuerer Zeit besonders MUNTZ (2), welcher seine große Verbreitung kennen lehrte. Wertvolle analytische Untersuchungen über die Verteilung des Mannits im Fruchtkörper von Hutpilzen verdanken wir namentlich MARGEWICZ (3). Der mannitreichste Teil ist meistens das Hymenium, seltener der Stiel. Doch sind die Differenzen im Mannitgehalt nicht so scharf ausgeprägt wie die Differenzen im Fettgehalte der einzelnen Teile des Fruchtkörpers. So berechnet sich aus den von MARGEWICZ angegebenen Zahlen der Mannitgehalt in Stiel, oberem Teile des Hutes, Hymenium von Boletus scaber Bull. im Verhältnisse 1 : 1,09 : 1,16, während sich die entsprechenden Werte für Fett auf 1 : 1,16 : 1,66 stellen. Die absoluten Werte für Mannitgehalt fand MARGEWICZ meist zwischen 10 und 15 % der Trockensubstanz.

BOURQUELOT (4) machte zuerst darauf aufmerksam, daß sich im eingesammelten Pilzmaterial sehr schnell die Trehalose in Mannit umwandelt, so daß man viel mehr Mannit findet, wenn man die Pilze bei mäßiger Temperatur langsam trocknet, als wenn man eine rasche Tötung des Materials durch kochendes Wasser oder Chloroform vorausgeschickt hat. Jugendliche Fruchtkörper von Lactaria, Boletus und Amanitaarten enthalten nach BOURQUELOT nur Trehalose, während in den reifen Fruchtkörpern fast aller Hymenomyceten und Ascomyceten bis zu $^1/_5$ des Trockengewichtes Mannit vorhanden ist. Häufig ist aber auch in den jungen Fruchtkörpern von allem Anfange an nur Mannit vorhanden und Trehalose nicht nachweisbar. Den Angaben BOURQUELOTs seien folgende Zahlen entnommen:

	junge,		ausgewachsene Fruchtkörper	
	Mannit	Trehalose	Mannit	Trehalose
			in Prozent der Trockensubst.	
Cantharellus tubiformis Bull.	15,30 Proz.	—	—	—
Russula Queletii Fr. . . .	19,75 „	—	19,85 Proz.	—
Russula adusta Pers. . . .	23,30 „	—	—	—
Acetabula vulgaris Fr. . .	13,07 „	—	10,2 „	—
Pholiota mutabilis Schaeff.	—	nachgew.	—	nachgew.
Collybia fusipes.	—	nachgew.	nachgew.	nachgew.
Clitocybe laccata Scop. . .	—	nachgew.		

Mannit wird behufs Nachweis und Bestimmung aus dem trockenen Material mit siedendem Alkohol extrahiert; das Extrakt wird mit Tierkohle gereinigt, eingeengt, worauf der Mannit auskrystallisiert.

1) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *85*, 1 (1813). BRACONNOT, Ebenda, *79*, *80*, *87*, 237 (1813). — 2) A. MUNTZ, Ann. de Chim. et Phys., *8*, 56 (1876); Ber. Chem. Ges., *7*, 1788 (1874). Sonstige Lit. J. SCHLOSSBERGER u. O. DOEPPING, Lieb. Ann., *52*, 106 (1844). KNOP u. SCHNEDERMANN, Lieb. Ann., *49*, 243 (1844); Journ. prakt. Chem., *32*, 411 (1844). W. THÖRNER, Ber. Chem. Ges., *12*, 1635 (1879). TH. BISSINGER, Arch. Pharm., *221*, 321 (1883). R. BOEHM, Arch. exp. Pathol., *19*, 60 (1885). O. MATTIROLO, Malpighia, *13*, 154 (1899). A. ZEGA, Chem.-Ztg., *24*, Nr. 27 (1900). ZOPF, Die Pilze (1890); Schenks Handb. d. Botanik, *IV*. — 3) K. MARGEWICZ, Just Jahresber. (1885), *I*, 86. — 4) E. BOURQUELOT, Compt. rend., *108*, 568 (1889); Bull. Soc. Mycol., *5*, 34, 132 (1889); *6*, 150, 185 (1890); Compt. rend., *111*, 534 (1890). R. FERRY, Rev. Mycolog., *12*, 136 (1890). BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol., *7*, 50 (1891); *8*, 13 (1892).

Auch Penicillium- und Aspergillusarten wurden reich an Mannit gefunden (1).

Von Interesse ist ein bisher vereinzelt gebliebener Befund von d-Sorbit in den Fruchtkörpern von Boletus bovinus [LIPPMANN (2)] und die Angabe ZELLNERS (3), wonach der sonst nur in Algen und Flechten vorkommende Erythrit das Hauptkohlenhydrat von Maisbrand (Ustilago Maydis) bildet, wo er an Menge den gleichzeitig vorkommenden Mannit übertrifft.

Volemit, ein von BOURQUELOT (4) in Lactaria volema zuerst aufgefundener Heptit unbekannter Konfiguration, fehlt sonst gleichfalls; bei dem genannten Hutpilz vertritt er den Mannit. Man stellt ihn dar durch Alkoholextraktion des getrockneten und zerkleinerten Pilzmaterials; beim Erkalten des Extraktes fällt der Volemit krystallinisch aus und kann nach 14 Tagen vollständig ausgeschieden sein.

Glucose. Die Hexosen sind bei Pilzen noch sehr lückenhaft untersucht und eine Identifizierung des in vielen Fällen (5) angegebenen Traubenzuckers ist in den meisten Fällen unterblieben. Möglicherweise kommt bei Pilzen auch Fructose vor, oder eine der anderen einfachen Zuckerarten. BOURQUELOT (6) gab reichliches Vorkommen von Glucose in Arten von Lactaria an, MUNTZ (7) in Boletus extensus (0,87 % des Frischgewichtes). Nach NAEGELI und LOEW enthält Bierhefe Traubenzucker (8). FERRY (9) fand in vielen Hutpilzen Glucose, ebenso ZELLNER (10) in Armillaria mellea, Lactaria piperata und Pholiota squarrosa neben Mannit. Beim langsamen Trocknen von Hutpilzen (Lactaria) tritt Glucose wahrscheinlich durch Spaltung der Trehalose auf (BOURQUELOT). Zu untersuchen bleibt, welcher Art die Zuckersubstanz ist, welche von den Spermogonien der Uredineen (11) und von den Conidienlagern der Claviceps purpurea ausgeschieden wird.

Die Trehalose, eine Hexobiose, die man im Gewächsreiche außerhalb der Reihe der Pilze als normales Stoffwechselprodukt überhaupt nicht kennt, spielt im Kohlenhydratstoffwechsel der Pilze eine außerordentlich wichtige Rolle. 1832 im Mutterkorn durch WIGGERS (12) entdeckt, durch MITSCHERLICH (13) als „Mycose" benannt, wurde dieser Zucker durch MUNTZ (7) als mit dem Zucker der Trehalamanna identisch befunden. Seitdem ist unserer Hexobiose der Namen der „Trehalose" geblieben. Durch die Studien von WINTERSTEIN, BOURQUELOT, SCHUKOW und HARANG (14) ist die Kenntnis der Trehalose in chemischer und physio-

---

1) L. ALSBERG u. BLACK, Int. Congr. Appl. Chem., *19*, 15 (1912). C. RAVENNA u. PIGHINI, Accad. Linc. Roma (5), *19*, II, 312 (1910). — 2) E. O. v. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *45*, 3432 (1912). — 3) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *31*, 617 (1910). — 4) BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol., *6*, p. VII (1890); Journ. Pharm. et Chim. (6), *2*, 385 (1895). E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *28*, 1973 (1895). — 5) MARGEWICZ, l. c. A. v. LÖSECKE, Arch. Pharm. (1876), p. 133. SCHMIEDER, Arch. Pharm., *224* 641 (1886); KELLER, Just Jahresber. (1876), *I*, 118. — 6) BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol. (1889), p. 132; Compt. rend., *111*, 578 (1890). — 7) MUNTZ, Boussingault Agronomie, *6*, 216 (1876). — 8) NAEGELI u. O. LOEW, Lieb. Ann., *193*, 322 (1878). — 9) FERRY, Rev. Mycol., *12*, 136 (1891). — 10) J. ZELLNER, Wien. Akad. (24. Okt. 1912). — 11) RATHAY, Spermogonien der Rostpilze (1882). — 12) H. A. L. WIGGERS, Schweigg. Journ., *64*, 158 (1832); Lieb. Ann., *1*, 173 (1832). — 13) E. MITSCHERLICH, Lieb. Ann., *106*, 15 (1858). — 14) E. WINTERSTEIN, Ber. Chem. Ges., *26*, 3094 (1893); Ztsch. physiol. Chem., *19*, 70 (1894). BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol., *7*, 208 (1891); Journ. Pharm. et Chim. (5), *24*, 524. J. SCHUKOW, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr. (1900), p. 818. P. HARANG, Journ. Pharm. et Chim. (6), *23*, 16 (1906).

logischer Hinsicht sehr gefördert worden. Zur Trehalosegewinnung extrahiert man das rasch getrocknete und abgetötete Pilzmaterial nach vorheriger Erschöpfung mit Äther, durch siedenden 90%igen Alkohol; beim Erkalten scheidet sich der Zucker krystallinisch ab; er wird in Wasser gelöst und durch Behandlung mit Bleiessig und Tannin gereinigt. Oder man kann auch den Preßsaft aus den Pilzen mit basisch essigsaurem Blei fällen und gewinnt den Zucker aus dem entbleiten eingeengten Filtrat. Einimpfen von Trehalosekryställchen oder Reiben mit dem Glasstab beschleunigt die Krystallisation. Trehalose bildet farblose glasglänzende rhombische Krystalle, ist rechtsdrehend, nicht reduzierend und gibt kein Osazon (**1**). Bei der Hydrolyse entsteht ausschließlich Traubenzucker.

Schon MUNTZ fiel die weite Verbreitung der Trehalose und das wechselnde Verhältnis auf, in dem Mannit und Trehalose vorkommen. Er wies nach, daß Penicillium wohl Mannit, aber keine Trehalose bildet. Hingegen ist Trehalose in Aspergillus, Mucor, wie auch in Fuligo varians vorhanden. Hefe enthält weder Mannit noch Trehalose. BOURQUELOT wies nach, wie rasch die Trehalose unter gleichzeitiger Mannitbildung beim Trocknen der Hutpilze verschwindet. Durch Aufkochen oder Chloroformieren läßt sich dieser Prozeß hindern, was man sich bei Trehalosebestimmungen zunutze machen muß. Besonders die jugendlichen Fruchtkörper sind sehr reich an Trehalose, die hier 10—16 Proz. der Trockensubstanz ausmachen kann. Mit zunehmender Ausreifung der Sporen nimmt der Trehalosegehalt ab und es werden Mannit und Fett abgelagert. Manche Pilze, wie Collybia butyracea und Amanita Mappa bilden überhaupt sehr wenig oder gar keine Trehalose, während Boletus edulis und Pholiota adiposa auch in vorgerückteren Stadien Trehalose enthalten (**2**). Für Aspergillus niger gibt BOURQUELOT (**3**) folgende Zahlen:

	Trehalose	Mannit
48 Stdn. alte Kulturen, noch nicht fructifizierend	—	6,6 Proz.
Dieselben in beginnender Fructification	4,4 Proz.	9,1 „
96 Stdn. alte Kulturen	—	10,5 „

Ferner für Phallus impudicus L.:

	Trehalose	Mannit	Glucose
Jung, vor dem Aufbrechen der Volva	Spur	0,6 Proz.	0,4 Proz.
6—8 Stdn. nach dem Aufbrechen	2,3 Proz.	1,1 „	9,8 „
28—36 Stdn. nach dem Aufbrechen	1,0 „	1,2 „	9,6 „
Sehr alt, nach Entleerung der Sporen	0	2,1 „	7,7 „

Die Geschwindigkeit der Umwandlung der Trehalose in Mannit illustriert folgender Versuch (**4**): 4 kg Agaricus piperatus wurden zwischen 7—8 Uhr morgens gesammelt, die eine Hälfte um 9 Uhr vormittags, die andere 5 Stunden später mit kochendem Wasser behandelt. Die erste Partie gab 20 g Trehalose, die zweite nur Mannit. — Einwirkung von Chloroform auf den Prozeß (**5**): Eine Ernte von 6 kg junger frischer Agaricusexemplare wurde in drei gleiche Portionen geteilt; die erste sofort mit kochendem Wasser extrahiert, die zweite nach 16stündigem Trocknen, die dritte nach

---

1) Mikrochem. Osazonprobe b. Pilzen: TICHOMIROW, Arch. Pharm., *246*, 582 (1908). — **2**) BOURQUELOT, Compt. rend., *111*, 578 (1890); *113*, 749 (1892). — **3**) BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol., *9*, 11 (1893). — **4**) BOURQUELOT, Ebenda (1890), p. VII—VIII. — **5**) BOURQUELOT, Compt. rend., *111*, 534 (1890).

16stündigem Verweilen in Chloroformdampf. Die beiden ersten gaben 15,25 g Trehalose resp. 13,95 g Mannit. Bei der dritten Portion hatten sich 452 ccm eines dunkelbraunen Saftes gebildet, ebenso waren die Pilze dunkelbraun geworden. Beides zusammen gab 14,55 g Trehalose und einige Dezigramm Mannit.

Inwiefern Enzyme bei diesen Vorgängen im Spiele sind, harrt noch der Entscheidung (1). Sicher ist aber bei der einfachen Spaltung der Trehalose in Traubenzucker ein Enzym im Spiel, welches BOURQUELOT (2) bei Pilzen weit verbreitet nachwies. Die Trehalase aus Aspergillus benützte HARANG erfolgreich als Hilfsmittel bei der quantitativen Bestimmung der Trehalose, indem er die polarimetrische Beobachtung vor und nach der Spaltung mit Trehalase verglich. Soll im weiteren Mannit entstehen, so muß der Traubenzucker zunächst eine Umlagerung zu Mannose (oder Fructose) erfahren, aus der durch Reduktion Mannit entsteht.

§ 2.

Kohlenhydrate; Glykogen.

Stärke und stärkeähnliche Kohlenhydrate werden in Pilzen wohl kaum vorkommen. BELZUNG (3) hatte für keimende Mutterkornsclerotien und für Coprinus Vorkommen von Leukoplasten und Amylumkörnern angegeben, doch dürften in Hinblick auf Berichtigungen in der letzten Arbeit BELZUNGs diese Angaben am besten zurückgezogen werden. Einen interessanten Fall des Vorkommens Jod bläuender Kohlenhydrate bei Pilzen hat BOURQUELOT (4) bei Boletus pachypus Fr. aufgefunden. Die fragliche Substanz läßt sich aus dem wässerigen Dekokt des Pilzes mit Alkohol fällen, gibt bei der Hydrolyse reduzierenden Zucker, und ist im übrigen noch zu erforschen; besonders ist nicht sichergestellt, ob sie dem Hypheninhalt oder der Zellmembran entstammt.

Glykogen (5). Dieses für tierische Organismen charakteristische Reservekohlenhydrat spielt auch bei den Pilzen eine überaus bedeutungsvolle Rolle. Es ist hoch wahrscheinlich, daß das Pilzglykogen mit dem Leberglykogen wirklich identisch ist, und ebenso, daß alle Pilze dasselbe Glykogen enthalten. Schon 1868 konnte KÜHNE (6) in dem Schleimpilz Fuligo varians Glykogen nachweisen, und BEHREND sowie REINKE und RODEWALD behaupteten dessen Identität mit dem Glykogen der Säugetierleber (7); das Plasmodium von Fuligo enthält nach REINKE 4,7 % Glykogen. Im „Epiplasma" der Asci der Discomyceten fand ERRERA (8), daß die stark lichtbrechende Vacuolensubstanz die rotbraune Jodreaktion des Glykogens zeigt. Alsbald wurde von demselben Forscher Glykogen auch in Hefe, in Pilobolus und anderen Phycomyceten, sodann bei vielen Basidiomyceten nachgewiesen. Aus Massenkulturen von Phycomyces, sowie aus mehreren Asco- und Basidiomyceten wurde nach der Methode

---

1) Vgl. J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *27*; 281 (1906). — 2) BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol., *9*, 189 (1893). — 3) E. BELZUNG, Bull. Soc. Botan. (2), *8*, 199 (1886); Journ. Pharm. et Chim. (1890), p. 283; Journ. de Botan. (1892), p. 456. — 4) BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol., *7*, 155 (1891); Journ. Pharm. et Chim., *24*, Nr. 5 (1891). — 5) Bibliographie: B. HEINZE, Zentr. Bakt. II, *12*, 43 (1904). L. ERRERA, Recueil Instit. Botan. Bruxelles, *1* (1905). — 6) W. KÜHNE, Lehrb. d. physiol. Chem. (1868), p. 334. — 7) BEHREND, zit. bei KRUKENBERG, Vergl. physiol. Stud., *2*, 55 (1880). REINKE u. RODEWALD, Studien üb. d. Protoplasma (1881), p. 34, 54, 169. — 8) L. ERRERA, L'Epiplasme des Ascomycètes (Bruxelles 1882); Bull. Ac. Roy. Bruxell. (3), *4* (1882); *8*, 602 (1884); Botan. Ztg. (1886), p. 316. KRAFKOFF, Script. botan. hort. Petropol., *3*, 17.

von Brücke Glykogen isoliert. Später hat Clautriau (1) erfolgreiche Darstellungen von Glykogen aus Pilzen unternommen, die bei Pilzen wegen der reichlichen Gegenwart anderer schleimiger und gefärbter Stoffe auf große Schwierigkeiten stoßen. Man kann durch Erzeugung von Kalkphosphatniederschlägen nach Zusatz von $CaCl_2$ und Soda einen großen Teil der Schleimstoffe beseitigen und auch das Glykogen mechanisch durch Eisenhydroxydniederschläge (Zusatz von $FeCl_3$ und NH_3) niederreißen. Hefe formte Clautriau mit Zusatz von Wasserglas zu einem Stein, der zu feinem Pulver geschliffen wurde, das sich nun wie die gepulverten Pilze weiter behandeln ließ.

Das tierische Glykogen wurde 1856 gleichzeitig durch Hensen und Cl. Bernard entdeckt (2). Brücke (3) gab die erste brauchbare Bestimmungsmethode für Leberglykogen an, wobei er das Eiweiß durch Ausfällen mit Jodquecksilberkalium und HCl entfernte. Es kostete in der Folge den Tierphysiologen viele Mühe, eine quantitative Gewinnung und Reindarstellung des Glykogens zu erreichen. Pflüger (4) fand, daß man durch konzentrierte Kalilauge (30%) im Gegensatze zu verdünnter Lauge, das Glykogen quantitativ extrahieren kann, ohne Verlust, während viele Begleitstoffe so zerstört werden oder zurückbleiben. Daran kann man die polarimetrische Untersuchung direkt anschließen oder dieselbe erst nach vorhergegangener Inversion durch Säure vornehmen. Man hat ferner versucht, die Jodreaktion des Glykogen zu einer colorimetrischen Bestimmungsmethodik zu verwenden (5). Mikroskopisch benutzt man zum Glykogennachweise die Jodreaktion, die Färbung mit gesättigter alkalischer Karminlösung nach vorheriger Fixation (6), oder die Tannin-Safranin-Methode nach A. Fischer (7).

Von Pilzglykogen ist das Hefeglykogen am meisten studiert. Clautriau befaßte sich außerdem eingehend mit Glykogenpräparaten aus Amanita und Boletus. Cremer (8) gewann das Hefeglykogen nach der Methode von Brücke als weißes amorphes Pulver, dessen wässerige Lösung auch noch in verdünntem Zustande opalesciert. Mit $Ba(OH)_2$ ist Glykogen fällbar; es reduziert Fehlings Lösung nicht und besitzt eine spezifische Drehung $[\alpha]_D + 198{,}9$. Huppert (9) fand für Leberglykogen $[\alpha]_D + 196{,}63^\circ$, sehr nahe übereinstimmend mit „Erythrodextrin" aus Stärke. Auch die durch Harden und Young (10) geprüften Glykogene verschiedener Herkunft zeigten dasselbe Drehungsvermögen. Die Eigenschaften kolloidaler Glykogenlösung kennt man bisher nur vom

1) C. Clautriau, Étud. Chim. du Glycogène chez les Champign. (Bruxelles 1895). — 2) Hensen, Arch. Pathol. Anat., *11*, 395 (1856). Pflüger, Pflüg. Arch., *95*, 17 (1903). Cl. Bernard, Compt. rend., *44*, 578 (1856); Ann. de Chim. et Phys. (5), *8*, 376 (1876). — 3) Brücke, Sitz.ber. Wien. Ak., *63*, II, 214 (1871). — 4) Lit. bei Cremer, Ergebn. d. Physiol., I, *1*, 803. E. Pflüger, Pflüg. Arch., *114*, 231 (1906); *129*, VI—VII (1909); *121*, 641 (1908). Grube, Ebenda, p. 604. Schöndorff, Ebenda, *126*, 578, 582 (1909). Starkenstein, Biochem. Ztsch., *27*, 53 (1910). Pflüger u. Grube, Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 159 1070 (1909). Bierry u. Gruzewska, Compt. rend., *155*, 1559 (1912). Allgemeine Verbreitung im Tierreich: Erhard, Verhandl. Deutsch. zool. Ges., *22*, 344 (1912). Starkenstein u. Henze, Ztsch. physiol. Chem., *82*, 417 (1912). — 5) Clautriau, l. c. P. Jensen, Ztsch. physiol. Chem., *35*, 525 (1902). — 6) F. Best, Ztsch. wiss. Mikrosk., *23*, 319 (1906). P. Mayer, Ebenda, *26*, 513 (1910). Fichera, Driessen, Ebenda. Ziegl-wallner, Ebenda, *28*, 152 (1911). — 7) A. Fischer, Botan. Ztg. (1905), *I*, 66; Anatom. Anzeig., *26*, 399 (1905). — 8) M. Cremer, München. med. Woch.schr., I (1894). — 9) H. Huppert, Ztsch. physiol. Chem., *18*, 137 (1893). — 10) A. Harden u. Young, Journ. Chem. Soc., *81*, 1224 (1902). Hefeglykogen: Ebenda, *101*, 1928 (1912).

Leberglykogen. Nach BOTTAZZI (1) zeigt Glykogen bei der elektrischen Überführung anodische Wanderung und ist in schwach saurer Lösung streng isoelektrisch. Viscosität und Konzentration nehmen nicht in stetigem Verhältnis zu. Viel Mühe hat man auf die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes verwendet, jedoch sehr verschiedene Zahlen erhalten. Aber auch die Untersuchung der Chloracetylderivate zeigte, daß das Molekulargewicht ein sehr hohes sein muß (2).

Die empirische Zusammensetzung des Glykogens wird mit $[C_6H_{10}O_5]n$ angegeben. Das Endprodukt der Hydrolyse ist Traubenzucker. Die intermediär entstehenden Hydratationsstufen sind noch unzureichend bekannt. KNAFFL-LENZ (l. c.) erhielt ein dextrinartiges Produkt von sehr schwachem Reduktionsvermögen, rechtsdrehend und in 50%igem Alkohol viel leichter löslich als Glykogen bei der Verseifung von Chloracetyl-Glykogen, ebenso berichtet Z. GRUZEWSKA (3) über dextrinartige Körper, die keine Jodreaktion mehr gaben, aus der H_2O_2-Hydrolyse des Glykogens. Glykogenspaltendes Enzym, Glykogenase, ist in tierischen Organen und Sekreten reichlich zugegen (4) und auch in Hefezellen als Endoenzym (5) nachgewiesen und wirkt zweifellos überall bei der Glykogenspaltung mit, wo dieses Kohlenhydrat vorkommt. Doch bedarf die gegenseitige Stellung der Diastase und Glykogenase noch einer Klärung. Während Malzdiastase auf Glykogen nur sehr langsam einwirkt, hydrolysiert Pankreasferment Glykogen fast ebenso schnell wie Stärke (6). Nach MUSCULUS und MERING soll das Endprodukt der fermentativen Spaltung des Glykogens, wie bei Stärke, Maltose sein (7), doch konnte CREMER Maltose nicht finden und hielt Isomaltose für ein Produkt des Glykogenabbaues, was von OSBORNE und ZOBEL (8) wieder bestritten wurde. Hier haben also noch weitere Untersuchungen das Verhältnis des Glykogens, der „tierischen Stärke", wie es auch genannt wurde, zum pflanzlichen Amylum endgültig festzustellen.

Die rotbraune Reaktion des Glykogens mit Jodjodkalium ist das wichtigste Hilfsmittel beim Nachweise von Glykogen in Zellen und Geweben. Doch ist diese Färbung bei Gegenwart sehr geringer Glykogenmengen unzuverlässig, und negative Befunde beweisen nicht Abwesenheit von Glykogen. Empfindlicher soll die Modifikation der Jodprobe unter Anwendung von Ferricyankalium nach KATO (9) sein.

Vom Epiplasma der Asci kannten schon TULASNE und DE BARY diese Jodreaktion. Die Jodreaktion des Glykogens verblaßt ebenso wie die Jodstärkereaktion beim Erwärmen und kehrt beim Erkalten wieder. Speziell die Jodreaktion wurde vielfach benutzt, um das Auftreten und Verschwinden von Glykogen bei Pilzen zu studieren, und es hat sich in allen Fällen unzweideutig der Charakter des Glykogens als Reservestoff herausgestellt. ERRERA (l. c.) studierte eine Reihe von Hutpilzen in verschiedenen Lebensstadien

1) F. BOTTAZZI, Atti Accad. Linc. Rom. (5), *18*, II, 87 (1909); Pflüg. Arch., *115*, 359 (1906). — 2) E. v. KNAFFL-LENZ, Ztsch. physiol. Chem., *46*, 293 (1905). SKRAUP, Monatsh. Chem., *26*, 1415 (1905). Die colorimetrische Methode von WACKER, Ber. Chem. Ges., *42*, 2679 (1909) würde viel geringere Werte anzeigen. — 3) Z. GRUZEWSKA, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 744 (1910); Soc. Biol., *68*, 274 (1910). — 4) F. PICK, Hofmeisters Beitr., *3*, IV—VI (1902). MACLEOD u. PEARCE, Amer. Journ. of Physiol., *25*, 255 (1910). — 5) CREMER, l. c. E. BUCHNER u. RAPP, Ber. Chem. Ges., *31*, 214 (1898). — 6) CREMER, l. c.; Ztsch. Biol., *31*, 183 (1894). CH. PHILOCHE, Soc. Biol., *59*, 260, 263 (1905). — 7) MUSCULUS u. MERING, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 413. — 8) W. A. OSBORNE u. S. ZOBEL, Journ. of Physiol., *29*, 1 (1903). — 9) K. KATO, Pflüg. Arch., *127*, 125 (1909). BLEIBTREU, Ebenda, p. 118.

hinsichtlich Glykogenverteilung in Mycel, Stiel und Hut und kam zu Ergebnissen, welche sich nicht anders deuten lassen als daß Glykogen ein Reservekohlenhydrat der Pilze ist, welches gespeichert und bei der Sporenbildung verwendet wird. In den Sporen selbst aber wird anscheinend nur Fett aufgestapelt. Die näheren Beziehungen von Mannit, Glucose, Trehalose zum Glykogenstoffwechsel sind auch heute noch unbekannt, und zu erforschen bleibt selbst, welcher Zucker bei der fermentativen Glykogenspaltung als Diffusionsmaterial formiert wird.

Nach CLAUTRIAU (**1**) enthält Phallus impudicus

	vor der Streckung	nach der Streckung
an Glykogen	20,0 %	1,50 %
„ Fett	3,38 %	2,37 %
„ Trehalose	20,72 %	30,89 %
„ Mannit	1,07 %	5,07 %

Die fetthältigen Mucorineensporen bilden schon in dem ersten Keimschlauche wieder Glykogen (**2**). Auch fetthaltige Sclerotien, wie das Mutterkorn, lassen die Glykogenbildung schon während der Keimungsstadien eintreten; andere Sclerotien (Sclerotium stipitatum, Coprinus niveus) enthalten nach ERRERA aber bereits im ruhenden Zustande sehr viel Glykogen. In Aspergillus niger wies FERNBACH (**3**) Glykogen nach. Auch Phycomyces nitens enthält nach LAURENT (**4**) Glykogen als Reservestoff, welches zur Sporenbildung verbraucht wird.

Üppig wachsende und gut genährte Hefe bildet sehr reichlich Glykogen und die Glykogenbildung geht völlig parallel mit dem normalen Leben und Wachstum der Zellen; die Glykogenbildung erfolgt bei Saccharomyces und Ustilagohefe nach LAURENT (**5**) ebenso auf festem Gelatinenährboden wie in flüssigem Substrat. Auch Hefearten, die man, wie Saccharomyces exiguus und Milchzuckerhefe, früher als stets glykogenfrei angesehen hatte, lassen sich nach HENNEBERG (**6**) durch bestimmte Kulturbedingungen zur Glykogenspeicherung bringen. Nach PAVY und BYWATERS (**7**) enthält Hefe meist 5% ihres Frischgewichtes oder 25% der Trockensubstanz an Glykogen während kräftigen Wachstums in zuckerhältigem Substrat, doch kann nach HENNEBERG (**8**) der Glykogengehalt bis auf 40% der Hefetrockensubstanz ansteigen. Säuren, besonders Weinsäure, sind der Glykogenbildung hinderlich (**9**). Auftreten und Verschwinden des Hefeglykogens in den Zellen ist oft untersucht worden (**10**). Wenn man die Hefezellen durch Aushungern glykogenfrei gemacht hat, so läßt sich nach dem Einbringen der Hefe in Glucoselösung schon nach 2—3 Stunden reichlich Glykogen nachweisen. Auch Galactose, Mannose und Fructose sind treffliches Material zur Glykogenbildung, nicht aber Arabinose, Rhamnose, Sorbose, Glycerin, Lactose und Leberglykogen. Letzteres kann wahrscheinlich in die Zellen

---

1) CLAUTRIAU, Les réserv. hydrocarbonées des Thallophytes (1899), p. 125. — **2**) ERRÉRA, Compt. rend. (3. Aug. 1885). — **3**) A. FERNBACH, Ann. Inst. Pasteur (1890), p. 1. — **4**) LAURENT, Bull. Acad. Roy. Belg., *10* (1887). Für Tuberaceen: W. A. TICHOMIROW, Bull. Sci. Pharm., *15*, 189 (1908). — **5**) LAURENT, Ber. Botan. Ges., *5*, p. LXXVII (1887). — **6**) W. HENNEBERG, Woch.schr. f. Brauerei, *19*, 781 (1902). — **7**) F. W. PAVY u. BYWATERS, Journ. of Physiol., *36*, 149 (1907). — **8**) HENNEBERG, Ztsch. Spiritusindustr., *33*, 242 (1910). Verhandl. Nat. Ges. (1911), II, *1*, 240. — **9**) E. KAYSER u. BOULLANGER, Koch Jahresber. (1898), p. 75. PAVY, l. c. — **10**) H. WILL, Allg. Brauer- u. Hopfenztg. (1892), p. 1088. P. LINDNER, Zentr. Bakt. II, *2*, 537 (1896). R. MEISSNER, Ebenda, *6*, 517 (1900). F. G. KOHL, Ber. Botan. Ges., *25*, 74 (1907). D. BRUSCHI, Atti Acc. Linc. Roma, *21*, I, 54 (1912).

nicht eindringen. Zerriebene Hefe und Hefeautolyseflüssigkeit wirken sicher auf zugesetztes Leberglykogen spaltend ein. Verschwinden des Glykogens aus den Hefezellen kann man binnen 3—4 Stunden herbeiführen, wenn man die abgepreßte und gesiebte Hefe in dünner Schichte bei höherer Temperatur ausbreitet, ohne daß damit eine Abnahme der Gärkraft verbunden wäre (**1**). Nach den Untersuchungen von HARDEN und ROWLAND (**2**) hat es nicht den Anschein, als ob es sich um eine glatte Oxydation des Glykogens zu CO_2 und H_2O handeln würde. Für die Glykogenbildung ist endlich von Interesse eine (allerdings noch weiter zu verfolgende) Beobachtung von CREMER (**3**), wonach glykogenfreier Hefepreßsaft auf Zusatz von Fructose oder Glucose nach 12 Stunden deutliche Glykogenreaktion erkennen läßt; der wirksame glykogenbildende Stoff des Preßsaftes ist aber bisher nicht isoliert worden. Bei Schleimpilzen fand ENSCH (**4**) Glykogen bei allen Arten, die er zur Untersuchung erhielt, in den Plasmodien. In Schwärmsporen und Amöben war Glykogen nicht enthalten.

Kohlenhydrate, welche der Reservecellulose der Blütenpflanzen entsprechen, sind in einzelnen Fällen bei Pilzen zu finden. So finden sich solche als Membranverdickungen abgelagerte Kohlenhydrate, welche im Bedarfsfall aufgelöst und saccharifiziert werden, in dem als Pachyma Cocos bezeichneten, wahrscheinlich zu einem Polyporus gehörenden Sclerotium (**5**) und in dem „Mylitta lapidescens“ genannten Sclerotium von Agaricus lapidescens. Pachyma Cocos enthält nach WINTERSTEIN (**6**) 80 % des von CHAMPION (**7**) entdeckten und als Pachymose bezeichneten Kohlenhydrates. Pachymose ist in Wasser und sehr verdünnten Säuren unlöslich; es wird von stärkeren Säuren und von Alkali gelöst; die 4 %ige Alkalilösung ist optisch inaktiv. Die Substanz ist weiß, amorph, gibt keine Jodreaktion und liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker. Mylitta enthält 90 % „Saccharokolloide“.

Die von DOX (**8**) für Aspergillus und Penicillium angegebenen Pentosane. könnten immerhin wirkliche Zellmembranstoffe sein; ihre Menge beträgt 0,9—1,2 % des Materials.

Verschiedene schleimartige Kohlenhydrate aus Pilzen sind als „Mycodextrin“ aus Elaphomyces guttulatus (**9**), als „Mycoinulin“ gleichfalls in Elaphomyces, und als „Viscosin“ aus Amanita muscaria (**10**) beschrieben. Über ihre chemischen und ernährungsphysiologischen Eigenschaften ist ebensowenig bekannt, wie über das gummiähnliche „Mycetid“, das man aus verschiedenen Pilzen dargestellt hat (**11**).

Die von ZOPF zuerst bei Erisyphaceen gefundenen „Fibrinkörperchen“ kommen nach FOËX (**12**) in den Conidien vieler Pilze vor. Sie sind in Alkali nicht löslich, färben sich mit Rosazurin. Ihre Kohlenhydratnatur ist ungewiß.

---

1) E. BUCHNER u. MITSCHERLICH, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 554 (1904). HENNEBERG, Ztsch. Spiritusindustr. (1902), Nr. 35; (1904), p. 96. — **2**) A. HARDEN u. ROWLAND, Journ. Chem. Soc., *79*, 1227 (1901). — **3**) M. CREMER, Ber. Chem. Ges., *32*, 2062 (1899). — **4**) N. ENSCH, Botan. Zentr., *86*, 8 (1901). — **5**) E. FISCHER, Hedwigia (1891), p. 61. — **6**) E. WINTERSTEIN, Ber. Chem. Ges., *28*, 774 (1895); Arch. Pharm., *233*, 398 (1895). — **7**) CHAMPION, Ber. Chem. Ges., *5*, 1057 (1872). — **8**) A. W. DOX u. NEIDIG, Journ. of Biol. Chem., *9*, 267 (1911). — **9**) LUDWIG u. BUSSE, Arch. Pharm., *189*, 24. — **10**) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *27*, 281 (1906). — **11**) BOUDIER, vgl. HUSEMANN, Die Pilze (1867). ZELLNER, l. c. — **12**) E. FOËX, Compt. rend., *155*, 661 (1912).

Ähnliches gilt aber auch von den kleinen geschichteten Körnchen im Zellinhalte der Hyphen der Saprolegnien, die PRINGSHEIM (1), ihr Entdecker, als „Cellulinkörnchen" beschrieben hat. Sie geben keine Jodreaktion, sind in Alkali nicht quellbar, lösen sich aber leicht in starker H_2SO_4 oder in Chlorzinkjodlösung. PRINGSHEIM hielt sie für eine celluloseähnliche Substanz, die im Stoffwechsel nicht mehr ausgenützt wird. Möglicherweise gehören die „Dictydinkörner", welche JAHN (2) als Inhaltskörperchen des Schleimpilzes Dictydium umbilicatum auffand, zu den Kohlenhydraten. Bei der den Myxomyceten nahestehenden Vampyrella (Leptophrys) vorax konstatierte ZOPF (3) das Vorkommen von Paramylon, einem von Euglena schon lange bekannten kohlenhydratartigen Stoff, welcher im Kohlenhydratstoffwechsel der Algen behandelt werden soll.

§. 3.

Kohlenhydrate bei Bacterien.

Von Bacterien wurden mehrfach Inhaltstoffe angegeben, welche als Reservekohlenhydrate zu deuten sind. TRÉCULS jodbläuende Körner in Bacillus Amylobacter gehören wohl hierher (4). VAN TIEGHEM (5) schildert genau das Auftreten dieses „amidon amorphe" bei Amylobacter auf Substraten, welche Stärke, Zucker, Mannit oder Calciumlactat enthalten, und sein Verschwinden bei der Sporenreife. BEIJERINCK (6) wies nach, daß bei Granulobacter butylicum diese jodbläuende Substanz durch Säure oder Amylase verzuckert wird, und hält sie daher für Granulose.

Andererseits sind die Inhaltsmassen von Nebenarten des Granulobacter Polymyxa durch BEIJERINCK als Glykogen erkannt worden, nachdem schon ERRERA (7) auf Glykogenreaktion im Zellinhalt von Bacterien aufmerksam gemacht hatte. Bei Bacill. subtilis fand A. MEYER (8) ein Kohlenhydrat, welches sich zwar mit Jod rot färbt, aber eher in die Stärkegruppe als zu Glykogen gehören dürfte. In dem nach BEIJERINCKS Vorschrift gezüchteten Granulobacter butylicum war in MEYERS Kulturen eine Mischung von viel jodrötendem Kohlenhydrat mit wenig jodbläuendem vorhanden, und man erhielt Blaufärbung mit verdünnter Jodlösung unter sehr wenig Jodzusatz, aber rotbraune Färbung unter Anwendung von mehr Jod. Hier ist also gewiß Vorsicht in der Glykogen- und Erythrodextrindiagnose geboten, zumal diese beiden Stoffe in ihrem chemischen Verhalten manche Beziehungen aufweisen. Glykogen ist nach HEINZE (9) in den N-fixierenden Azotobacterarten konstatiert, und auch die Wurzelknöllchenbacterien der Leguminosen dürften nach HILTNER (10) Glykogen enthalten.

Paraglykogen könnte nach ERRERA (11) vielleicht in den „Amylinkörnern" der Zellen von Beggiatoa mirabilis vorliegen, die sich nach HINZE (12) wie Glykogen mit Jod färben, doch in Wasser unlöslich sind. Das Paraglykogen kommt bei Protisten mehrfach vor. Das Endoplasma

---

1) N. PRINGSHEIM, Ber. Botan. Ges., *1*, 291 (1883). — 2) E. JAHN, Ebenda, *19*, 104 (1901). — 3) W. ZOPF, Morphol. u. Biol. d. nied. Pilztiere (1885), p. 4. — 4) TRÉCUL, Compt. rend., *61*, 159, 465 (1865). — 5) VAN TIEGHEM, Ebenda, *89*, 1 (1879); Bull. Soc. Botan., *26*, 65 (1879). — 6) M. BEIJERINCK, Butylalkoholgärung (1893), Kgl. Akad. Amsterdam. — 7) L. ERRERA, Bull. Soc. Belg. de Microsc. (1892), p. 154. — 8) A. MEYER, Flora (1899), p. 440. — 9) B. HEINZE, Zentr. Bakt. II, *12*, 57 (1904); *14*, 84 (1905). — 10) HILTNER, Arbeit. Biolog. Abt. kais. Gesundh.amt, *3*, 151 (1903). HEINZE, l. c. — 11) L. ERRERA, Recueil. trav. Inst. Botan. Bruxelles, *1* (1905). — 12) G. HINZE, Ber. Botan. Ges., *19*, 372 (1901).

der Gregarinen enthielt die von MAUPAS (1) als „Zooamylum“ bezeichneten Körnchen, deren Substanz BÜTSCHLI (2) als ein dem Glykogen nahestehendes Kohlenhydrat auffaßte und als Paraglykogen benannte. Man kann diesen Stoff aus dem Gregarinenmaterial mit kochendem Wasser extrahieren. Paraglykogen ist in kaltem Wasser unlöslich, in der Wärme quellbar, gibt eine braunviolette Jodreaktion, und wird durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter H_2SO_4 verzuckert. Die Coccidiumarten führen neueren Angaben zufolge wirklich Glykogen (3), während BUSCALIONI (4) hier und bei Gregarinen Stärke oder Amylodextrin angenommen hatte. Echtes Glykogen ist übrigens bei Protozoen verbreitet, so bei Ciliaten (5) und auch in den „Glanzkörpern“ aus dem Plasmaleib der amöbenartigen Pelomyxa palustris nach STOLC (6).

Siebentes Kapitel: Die Resorption von Zucker und Kohlenhydraten durch Pilze und Bacterien.

§ 1.

Einleitung. Resorption von Zuckeralkoholen.

Die Tatsachen, welche in diesem Kapitel darzulegen sind, betreffen einerseits Aufzehrung und Schicksal der im Organismus durch dessen eigene Tätigkeit gebildeten Reservestoffe, andererseits die Resorption von Substanzen, welche fertig von außen kommen; sei es, daß dieselben irgendwie im natürlichen Leben der Pilze und Bacterien dargeboten werden, oder daß im Experiment eine Fütterung mit den betreffenden Stoffen eingeleitet wird.

Bei der Leichtigkeit, auf dem letzteren Wege ein reiches experimentelles Material zu erhalten und bei der Fülle der in neuerer Zeit bekannt gewordenen einschlägigen Beobachtungen ist die Frage, inwieweit in diesen Versuchen natürliche interne Stoffwechselvorgänge nachgeahmt und analysiert werden können, von besonderer Bedeutung. Es besteht wohl kein Zweifel, daß z. B. beim chemischen Abbau von Stärke dieselben Vorgänge in Betracht kommen, ob nun die Substanz vom Organismus einem seiner Reservebehälter entnommen und aufgezehrt wird, oder ob die Substanz von außen her dargereicht wird. Wir dürfen jedoch nicht vergessen, daß innerhalb des Organismus diesem Resorptionsvorgange stets zahlreiche andere mit ihm mehr oder weniger eng verknüpfte Stoffwechselprozesse zur Seite laufen, deren Komplex sehr wechselt, wenn sich die Existenzbedingungen des Organismus ändern. Einen bekannten Fall stellt der Verlust der Virulenz bei pathogenen Bacterien dar, sobald diese Organismen eine Reihe von Generationen auf künstlichem Nährboden im Reagensglase durchgemacht haben. Durch wiederholtes Überimpfen auf Tiere kann aber in vielen Fällen ein neuerliches Ansteigen der Virulenz erzielt werden. Dies ist nicht als bloßes

---

1) E. MAUPAS, Compt. rend., *102*, 120 (1886). — 2) O. BÜTSCHLI, Ztsch. Biol., *21*, 602 (1885). — 3) BRAULT u. LOEPER, Journ. Physiol. et Pathol. gén., *6*, 720 (1904). — 4) L. BUSCALIONI, Malpighia, *10*, 535 (1896). — 5) A. CERTES, Compt. rend., *90*, 77 (1880). — 6) A. STOLC, Ztsch. wiss. Zool., *68*, 625 (1900).

Ausbleiben der Bildung eines bestimmten Stoffwechselproduktes, sondern als äußerer Ausdruck tiefgehender Änderungen des Gesamtstoffwechsels aufzufassen. Eine analoge Auffassung ist auch für die Produktion von Enzymen auf bestimmten Nährsubstraten festzuhalten; denn wir sehen auf anderen Nährböden häufig die Produktion dieser Enzyme unterbleiben. So bildet Penicillium nicht Diastase in nachweisbarem Grade aus, wenn man es direkt mit Zucker versorgt, während amylolytisches Enzym reichlich produziert wird, wenn man den Pilz auf stärkehaltigem Substrate kultiviert. Man darf daher von den Resultaten unter bestimmten Kulturbedingungen keine allgemeinen Schlüsse auf die Eigenschaften und Fähigkeiten des Organismus ziehen, sondern hat stets die Ergebnisse bei möglichst variierten Versuchsbedingungen zu berücksichtigen, wenn man sich über den normalen Stoffwechsel von Pilzen und Bacterien ein richtiges Urteil bilden will. Gleichzeitige Darreichung von Reizstoffen kann z. B. eine wesentlich günstigere Ausnützung der dargebotenen Nährung herbeiführen (1). Schließlich ist bei der experimentellen Untersuchung die Erscheinung der Gewöhnung an abweichende Lebensbedingungen zu berücksichtigen, wodurch öfters ernährungsphysiologische Differenzen zustande kommen können. So vermag man Hefe zur Vergärung von d-Galactose tauglicher zu machen, wenn man sie auf galactosehaltigem Substrate längere Zeit hindurch züchtet. Andere Erscheinungen, welche lehren, daß bei Erweiterung der durch Ernährungsversuche gewonnenen Resultate stets Vorsicht geboten ist, werden uns noch häufig entgegentreten.

Wir hatten schon Gelegenheit, auf die äußerst vielseitige Eignung der Zucker und ihrer Derivate im Bau- und Betriebsstoffwechsel aller Pflanzen hinzuweisen. Speziell bei den Pilzen kann man sich von der Überlegenheit der Zuckerarten über alle anderen Kohlenstoffquellen leicht überzeugen. Sehr lehrreich sind ferner die noch näher darzustellenden hochgradigen Differenzen zwischen isomeren Hexosen und Hexiten bezüglich ihrer Resorptions- und Nährfähigkeit, welche wir nach dem heutigen Stande des Wissens nur auf Einflüsse sterischer Konfigurationen zurückführen können. Wie schon in der Struktur und Konfiguration der einfachen Zucker biologisch hochbedeutsame Differenzen zutage treten, so ist dies fast noch mehr bei zusammengesetzten Zuckern und Kohlenhydraten der Fall. Wir sehen dann häufig die merkwürdige Erscheinung, daß sich ein Pilz die ihm so wertvolle Zuckernahrung, welche ihm als Di- oder Polysaccharid geboten ist, deswegen nicht zugänglich machen kann, weil ihm zur Gewinnung des Zuckers „der Schlüssel“ in dem zur Spaltung nötigen Enzym fehlt. Die Enzyme spielen eine äußerst wichtige und interessante Rolle bei der Resorption von zusammengesetzten Zuckern durch Pilze und Bacterien. Im Betriebsstoffwechel sind die Zuckerarten nicht nur im aeroben Leben unter Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff, sondern auch im anaeroben Leben zur Gewinnung von Betriebsenergie im Organismus hochgeeignet, und zwar stellt sich immer mehr heraus, daß dies auch für die höheren Organismen weitgehend gilt. Die Zuckerarten gehören zu den sauerstoffreichsten organischen Verbindungen, welche in der Biochemie Bedeutung besitzen, und werden bereits durch gelinde Oxydation in einfachere Verbindungen unter Freiwerden von Betriebsenergie aufgespalten. Eine Reihe von Spaltungsvorgängen, zu welchen die biologisch so wichtige Alkoholgärung und Milchsäuregärung

---

1) Vgl. JAVILLIER, Bull. Sci. Pharm., *19*, 513 (1912).

gehören, kann selbst ohne Sauerstoffzutritt von außen leicht stattfinden. Wir werden auch diese biochemisch bedeutsame Seite der Zuckerverarbeitung hier ins Auge zu fassen haben, während alle Prozesse, welche nur unter Sauerstoffaufnahme von außen erfolgen können, unter den Atmungsvorgängen ihren Platz finden mögen.

Die Zuckeralkohole führen uns sofort in überzeugender Weise die Überlegenheit der nahen Verwandten der Hexosen über die niedrigeren Alkohole vor Augen:

Aspergillus niger, welchem ich als Stickstoffquelle 1%ige Asparaginlösung dargereicht hatte, erzeugte unter sonst ganz gleichen Verhältnissen folgende Trockensubstanzmengen binnen 21 Tagen bei 28° C Außentemperatur (1).

Bei Darbietung von	Äthylalkohol	—	g	Erntetrockengewicht
„ „ „	Äthylenglykol	74,3	g	„
„ „ „	Glycerin	288,6	g	„
„ „ „	Erythrit	323,8	g	„
„ „ „	d-Mannit	416,1	g	„
„ „ „	d-Sorbit	542,5	g	„
„ „ „	Dulcit	27,3	g	„
„ „ „	d-Glucose	477,1	g	„
„ „ „	d-Fructose	523,7	g	„

Man sieht, daß der Sprung vom Glycerin zum Erythrit lange nicht so bedeutungsvoll ist, wie der Sprung von Erythrit zu den Hexiten. Die Pentite, deren Prüfung noch fehlt, dürften, nach dem Verhältnisse der Pentosen zu Hexosen zu schließen, an Nährwirkung den Hexiten fast gleichkommen. Der auffällig geringe Resorptionswert für Dulcit illustriert die Wirksamkeit der sterischen Konfiguration bei den einzelnen Hexiten.

Differenzen zwischen einzelnen Pilzformen sind bezüglich dieser Verhältnisse bereits nachgewiesen und auch noch zu erwarten. Für den Soorpilz fanden LINOSSIER und ROUX (2) den Nährwert von Traubenzucker und Mannit im Verhältnisse 100:63. Für Hormodendron Hordei ist nach BRUHNE (3) Mannit eine der besten Kohlenstoffquellen; auch für Eurotiopsis wirkt nach LABORDE (4) Mannit gut. Hingegen assimiliert nach BEIJERINCK (5) Schizosaccharomyces octosporus Mannit nur sehr wenig, Dulcit gar nicht. Für die Saccharomyceten ist Mannit wahrscheinlich allgemein viel weniger günstig als Traubenzucker. Die von KAYSER (6) untersuchten Milchzuckerhefen vergoren weder Mannit noch Sorbit, Dulcit oder Perseit.

Bei Bacterien wurden bezüglich Verarbeitung von Zuckeralkoholen sehr mannigfache Verhältnisse angetroffen. Schon FITZ (7) konstatierte Verarbeitung von Mannit und Dulcit durch Bacterien; Erythrit wurde von den untersuchten Gärungserregern nicht konsumiert. Tuberkelbacillen verarbeiten Mannit nach HAMMERSCHLAG (8) nicht, hingegen fanden FRANK-

1) F. CZAPEK, Hofmeisters Beitr., *3*, 62 (1902). — 2) LINOSSIER u. ROUX, Compt. rend., *110*, 355 (1890). — 3) K. BRUHNE, Zopfs Beitr., IV, 1 (1894). — 4) LABORDE, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 1 (1897). — 5) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *15*, 49 (1894). — 6) E. KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *5*, 395 (1891). — 7) A. FITZ, Ber. Chem. Ges., *10*, 276 (1877); *16*, 844 (1883). — 8) A. HAMMERSCHLAG, Monatsh. Chem., *10*, 9.

LAND, STANLEY und FREW (1) beim FRIEDLÄNDERschen Pneumoniebacillus Mannit viel leichter verarbeitbar als Glucose. Von sonstigen Mannit verarbeitenden Bacterien seien angeführt Bacillus ethaceticus [FRANKLAND und FOX (2)] und ethacetosuccinicus [FRANKLAND und FREW (3)]. Bacterium coli verarbeitet nach CHANTEMESSE und WIDAL (4) Erythrit und Mannit; desgleichen Bacillus tartricus [GRIMBERT und FICQUET (5)]; Bacillus orthobutylicus verarbeitet nach GRIMBERT (6) wohl Mannit, nicht aber Erythrit; Mannit verarbeiten nach PÉRÉ (7) Tyrothrix tenuis, Bacillus subtilis und mesentericus vulgatus; ferner ein Bacillus von unreifen Beeren [TATE (8)]. Ein guter Mannitverarbeiter ist nach DUCLAUX (9) Amylobacter butylicus. Dulcit ist auffällig seltener zur Resorption durch Bacterien geeignet als Mannit und Sorbit. Bacillus ethacetosuccinicus ist aber nach FRANKLAND und FREW (10) zur Mannit- und Dulcitverarbeitung gleich gut befähigt. Auch der fakultativ anaerobe Pneumobacillus FRIEDLÄNDER verarbeitet nach GRIMBERT (11) sowohl Dulcit als Mannit.

Wie schon erwähnt, ist d-Mannit bei überaus zahlreichen höheren Pilzen ein sehr wichtiger Reservestoff, welcher bis zu 20% der Trockensubstanz des Pilzes ausmachen kann. Es ist deshalb das Schicksal, welches der Mannit bei seiner Verarbeitung erfährt, von großem Interesse. Nach den Versuchen von KOSTYTSCHEW (12) findet die Aufzehrung von Mannit in der Atmung bei Hutpilzen sowohl, als auch in Schimmelpilzkulturen in sauerstoffreier Atmosphäre ebensowohl wie bei Luftzutritt statt. Intermediärprodukte sind nicht aufgefunden worden und es bleibt die Frage offen, ob immer oder unter welchen Verhältnissen der Mannit in Hexosen übergeführt wird. Die auf ältere Angaben von SUCCOW (13) und A. v. HUMBOLDT (14) zurückgehenden Befunde von MUNTZ (15), wonach Hutpilze im anaeroben Leben Mannit unter Wasserstoffentwicklung verarbeiten, sind nach den von KOSTYTSCHEW angestellten Untersuchungen gewiß auf Infektion mit anaeroben Bacterien zurückzuführen, nachdem sich die H_2-Entwicklung erst nach längerer Versuchsdauer und in recht schwankenden Beträgen einstellt. Bei aerober Mannitverarbeitung entsteht auch nach MUNTZ und nach DIAKONOW (16) in Schimmelpilzkulturen kein Wasserstoff.

Von Bacterien wird Mannit sowohl aerob als anaerob verarbeitet. Bei aerober Mannitverarbeitung beobachtete FITZ Bildung von Äthylalkohol, Essigsäure und etwas Bernsteinsäure. Nach FRANKLAND und LUMSDEN (17) bildete Bacillus ethaceticus aus 400 ccm 3%iger Mannitlösung: 1,221 g Alkohol, 0,3463 g Essigsäure, 1,4085 g Ameisensäure, 0,1454 g

---

1) P. F. FRANKLAND, A. STANLEY u. W. FREW, Journ. Chem. Soc. (1891), *1*, 253. — 2) P. F. FRANKLAND u. J. FOX, Proceed. Roy. Soc., *46*, 345 (1889). P. F. FRANKLAND, GRACE FRANKLAND u. J. FOX, Chem. News, *60*, 187. — 3) FRANKLAND u. FREW, Journ. Chem. Soc. (1892), *1*, 254. — 4) CHANTEMESSE u. WIDAL, Koch Jahresber. (1892), p. 80. — 5) L. GRIMBERT u. L. FICQUET, C. r. Soc. Biol. (1897), p. 962. — 6) L. GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 353 (1893). — 7) PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, *10*, 417 (1896). — 8) G. TATE, Journ. Chem. Soc. (1893), *1*, 1263. — 9) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *9*, 811 (1896). — 10) FRANKLAND u. FREW, Journ. Chem. Soc. (1892), *1*, 254. — 11) GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, *9*, 840 (1895). — 12) S. KOSTYTSCHEW, Ber. Botan. Ges., *25*, 178 (1907). — 13) SUCCOW, Crells Ann. (1789), *I*, 291. — 14) A. v. HUMBOLDT, Flora fribergensis (1793). — 15) A. MUNTZ, Boussingault Agronom., *6*, 211 (1878); Compt. rend., *80*, 178 (1875); Ann. de Chim. et Phys. (5), *8*, 56 (1876). — 16) DIAKONOW, Ber. Botan. Ges., *4*, 4 (1886). — 17) P. FRANKLAND u. J. S. LUMSDEN, Journ. Chem. Soc. (1892), *1*, 432.

Kohlensäure. Bacillus ethacetosuccinicus formierte in den Versuchen von FRANKLAND und FREW aus Mannit und Dulcit Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Wasserstoff. Über Milchsäurebildung durch mannitverarbeitende Bacterien berichteten CHANTEMESSE und WIDAL, sowie PÉRÉ (1) (für B. coli), KAYSER (2) für ein Milchsäurebacterium aus Sauerkraut auf Mannitlösung. GRIMBERT (3) fand für den fakultativ anaeroben FRIEDLÄNDERschen Pneumoniebacillus, daß

		an Alkohol	Essigsäure g	l-Milchsäure g	Bernsteinsäure g
100 g Mannit	ergeben:	11,40	10,60	36,63	—
100 g Dulcit	„	29,33	9,46	—	21,63
100 g Traubenzucker	„	Spur	11,06	58,49	—
100 g Galactose	„	7,66	16,60	53,33	—
100 g Milchzucker	„	16,66	30,66	Spur	26,76

Ein Überblick über die hierbei stattfindenden Zerfalls- und Oxydationsvorgänge ist noch kaum möglich. Für anaerobe Mannitverarbeitung, welche von GRIMBERT (4), O. EMMERLING (5) und CHUDJAKOW (6) beobachtet wurde, fehlt die genauere Kenntnis der Stoffwechselprodukte. EMMERLING fand für Bac. butyricus Bildung von Butylalkohol und Buttersäure. Die von SCHATTENFROH und GRASSBERGER (7) untersuchten Buttersäuregärungserreger verarbeiteten Mannit nicht. Hingegen gedeihen nach BEIJERINCK (8) die N-fixierenden Azotobacterformen trefflich auf einem Mannitnährboden, welche Buttersäuregärung nur sehr schwierig unterhält.

Mehrfach sind Hexite, in erster Reihe Mannit, als bakterielle Stoffwechselprodukte bei der Verarbeitung von Zucker sichergestellt worden. STRECKER (9) konstatierte schon 1854 bei einer Spaltpilzgärung von Zucker die Bildung von Mannit und Propionsäure, und DRAGGENDORFF (10) fand Mannit bei einer Milchsäuregärung der Saccharose. Hier wäre auch der Mannitgärung des Weines zu erwähnen, welche besonders von GAYON und DUBOURG (11), MALBOT (12), PEGLION (13) und MÜLLER-THURGAU (14) ein eingehendes Studium erfahren hat. Nach MÜLLER-THURGAU und OSTERWALDER ist das Bacter. mannitopoeum für die Mannitgärung in Trauben- und Obstwein verantwortlich zu machen. Der Erreger der „Mannitkrankheit" des Weines vermag nach den Feststellungen von GAYON und DUBOURG nur aus Fructose Mannit zu bilden; gleichzeitig entstehen Alkohol, CO_2, Glycerin und Bernsteinsäure. Bei Verarbeitung von anderen Hexosen treten wohl die letztgenannten Produkte, auch Milchsäure, auf, nicht aber Mannit. MÜLLER-THURGAU findet jedoch, daß immer große Mengen von Milchsäure, Essigsäure und deren Estern gebildet werden. Nach PARIS (15)

---

1) PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 737 (1893). — 2) E. KAYSER, Ebenda, *8*, 737 (1894). — 3) GRIMBERT, Ebenda, *9*, 840 (1895). — 4) L. GRIMBERT, Ebenda, *7*, 353 (1893). — 5) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *30*, 451 (1897). — 6) CHUDJAKOW, Zentr. Bakt. II (1898), p. 389. — 7) A. SCHATTENFROH u. R. GRASSBERGER, Ebenda (1899), p. 697. — 8) BEIJERINCK, Ebenda, *7*, 561 (1901); Arch. Néerland. (II), *8*, 190, 319 (1903). — 9) STRECKER, Lieb. Ann., *92*, 80 (1854). — 10) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., *215*, 47 (1879). — 11) U. GAYON u. E. DUBOURG, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 108 (1894); *15*, 527 (1901). — 12) H. u. A. MALBOT, Bull. Soc. Chim. (3), *11*, 87, 176, 413 (1894). — 13) V. PEGLION, Zentr. Bakt. II, *4*, 473, (1898). — 14) H. MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrb. d. Schweiz (1907). MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER, Zentr. Bakt. II, *36*, 129 (1912). — 15) G. PARIS, Staz. sper. agrar., *42*, 237 (1909).

tritt bei der Mannitgärung auch ein schleimiges Kohlenhydrat (Mannodextran) auf. Der chemische Prozeß der Mannitgärung ist noch nicht klargelegt worden. Die Ansicht von MALVEZIN (1), wonach ein reduzierendes Mannit bildendes Enzym („Mannitase“) dabei eine Rolle spielt, muß als unzureichend gestützt angesehen werden.

MEUNIER (2) erhielt durch anaerobe Bacterien aus Glucose nicht Mannit, sondern Sorbit.

Über die Resorption der Pentite und Heptite, auch des natürlich vorkommenden Volemit fehlen bisher Untersuchungen.

§ 2.

Verarbeitung von Hexosen und Pentosen.

Das Schicksal der Reservestoffe in den Speicherorganen der höheren Pilze und ihre Verwendung im Stoffwechsel hat bisher relativ wenige Untersuchungen erfahren und ist in vieler Beziehung noch gänzlich unaufgeklärt. Ein desto reicheres experimentelles Material liegt aber bezüglich der Resorption und Verarbeitung von natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten Zuckerarten durch Schimmelpilze, Sproßpilze und Bacterien vor. Diese ernährungsphysiologischen Untersuchungen waren vor allem dadurch lehrreich, daß sie zeigten, welche unerwartet großen Differenzen bezüglich der Eignung so nahe verwandter und im allgemeinen so weitgehend brauchbarer Nährstoffe, wie sie die Zucker sind, obwalten können. So sehen wir die Pentosen und die Rhamnose in hohem Grade für Bacterien, Schimmelpilze und Hefen an Tauglichkeit verschieden. Aber auch unter den Hexosen bestehen große Differenzen, welche besonders hinsichtlich der Hefen von E. FISCHER ausführlich studiert worden sind. Von allen bekannten und dargestellten Hexosen war nur d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose von verschiedenen Heferassen vergärbar; alle anderen Hexosen konnten von den untersuchten Hefen nicht angegriffen werden. Unter Kenntnis dieser Verhältnisse war es FISCHER möglich, aus Gemischen von optisch antipodischen Zuckern durch elektive Vergärung die gesuchten Antipoden der Fructose und Glucose zu isolieren. Von Interesse war auch FISCHERS Entdeckung, daß nicht nur Pentosen, sondern auch Heptosen und Octosen nicht angegriffen werden, hingegen Nonosen wieder gärfähig sind. Daß andere Pilze wieder ganz andere Verhältnisse aufweisen, geht u. a. auch aus meinen Feststellungen (3) für Aspergillus niger hervor, welcher unter sonst gleichen Umständen auf verschiedenen Zuckernährböden folgende Erntegewichte hervorbrachte:

d-Fructose	523,7 mg	Quercit	325,0 mg
l-Xylose	512,7 „	d-Mannose	286,8 „
d-Galactose	489,3 „	d-Gluconsäure . . .	253,8 „
d-Glucose	477 1 „	d-Zuckersäure . . .	249 8 „
Rhamnose	391,2 „	Dioxyaceton . . .	196,8 „
l-Arabinose	350,0 „	α-Glucoheptose . .	35,4 „

Hier fällt auf: die Gleichwertigkeit der Pentosen, insbesondere der Xylose gegenüber den Hexosen, die auffällig geringe Nährwirkung der

1) PH. MALVEZIN, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *22*, 1064 (1905). — 2) MEUNIER, Koch Jahresber. (1894), p. 191. — 3) F. CZAPEK, Hofmeisters Beitr., *3*, 62 (1902).

Heptose, endlich der nicht unbedeutende Rückgang des Nährwertes, wenn die Zucker zu Hexonsäuren oxydiert werden. Daß man es aber nicht mit allgemeingültigen Werten in der obigen Tabelle zu tun hat, lehren die ebenfalls für Aspergillus niger gesammelten Daten von EKMAN (1), welche folgende Reihenfolge in der Nährwirkung ergaben:

Glucose > Fructose ≫ Galactose und Xylose > Arabinose > Glucose ≫ Quercit.

Die Ergebnisse differieren besonders hinsichtlich Galactose und Quercit.

Aber selbst bei dem so allgemein günstig wirkenden Traubenzucker stoßen wir auf weitgehende Unterschiede, wenn wir verschiedene Pilze und Bacterien in ihrem Verhalten zu d-Glucose untersuchen. Die meisten gedeihen wohl auf Zuckerlösungen der verschiedensten Konzentration bis zu 30 und 40 %. Andererseits wachsen nach WINOGRADSKY und OMELIANSKI (2) die salpeterbildenden Mikroben nicht mehr bei 1 %, ja selbst 0,1 % Glucosegehalt ihres Substrates; 0,025 % Glucose wirkt jedoch wiederum ausgesprochen günstig auf das Wachstum dieser Organismen. Nach JENSEN (3) ist für Bac. denitrificans II Glucose (und auch Glycerin) nicht günstig, während Citronensäure, Milchsäure, Buttersäure sehr gute C-Quellen darstellen. Wie die über meine Veranlassung von ED. KOHN (4) unternommenen Untersuchungen gezeigt haben, kommen in reinem Quellwasser verbreitet Bacterienformen vor, welche nur geringe Glucosekonzentrationen vertragen. 5 % Glucose war die Grenze für Bac. cuticularis, violaceus, ochraceus, Micrococcus candicans und Sarcina flava; Micrococcus aquatilis vertrug nur 4 % Glucose, während Urobacillus Pasteurii nur bis 2 % Glucose aushielt. Man darf diese Formen wohl als saccharophobe Organismen den gewöhnlichen saccharophilen gegenüberstellen.

Tuberkelbacillen gedeihen, wie man weiß, weit besser auf Glycerinnährboden als auf Traubenzuckersubstrat (5).

Man verfügt ferner über Beobachtungen an verschiedenen Bacterien, welche zeigen, daß sich die Zusammensetzung dieser Mikroben mit steigendem Zuckerreichtum des Substrates nachweislich ändert [LYONS (6)]. Der Zucker des Substrates kann sowohl bei Bacterien als auch bei Pilzen durch die Erzeugung von verschiedenen Säuren das Wachstum beeinflussen und eventuell nachteilige Wirkungen hervorrufen (7). Diese Störungen äußern sich bei Staphylococcus pyogenes aureus nach KAYSER (8) außerdem in Abschwächung der Virulenz. Auch Sproßpilze formieren aber häufig Säure auf Zuckersubstrat, so manche Torulaformen nach WILL (9) und verschiedene Hefeformen, die flüchtige Säuren erzeugen [Weinhefen, die bei Umgärung 0,01—0,04 % hervorbringen (10)]. Von Schimmelpilzen ist Rhizopus nigricans durch seine Bildung von Fumarsäure bemerkenswert, welche nach EHRLICH (11) sicher als Produkt des Kohlenhydrat-

---

1) G. EKMAN, Finska Vet. Soc. Förh., *53*, Nr. 16 (1910/11). — 2) WINOGRADSKY u. OMELIANSKI, Zentr. Bakt. II (1899), p. 329. — 3) HJ. JENSEN, Ebenda, *3*, 622 (1897). — 4) ED. KOHN, Ebenda, *15*, 690 (1905); *17*, 446 (1906). F. CZAPEK, Festschr. f. Chiari (1908). — 5) A. HAMMERSCHLAG, Monatsh. Chem., *10*, 9. — 6) R. LYONS, Arch. Hyg., *28*, 30 (1896). — 7) TH. SMITH, Zentr. Bakt. I, *18*, 1 (1895). F. E. HELLSTRÖM, Ebenda, *25*, 170, 217 (1899). — 8) H. KAYSER, Ztsch. Hyg., *40*, I (1902). — 9) H. WILL, Zentr. Bakt., *34*, 6 (1912). — 10) C. VON DER HEIDE u. SCHWENK, Biochem. Ztsch., *42*, 281 (1912). OSTERWALDER, Zentr. Bakt., *32*, 481 (1912). V. BIRCKNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1213 (1912). — 11) F. EHRLICH, Ber. Chem. Ges., *44*, 3737 (1911).

abbaues auftritt und durch reichliche Darreichung von Glucose oder Fructose hervorgebracht wird.

Die größten Schwankungen im Nährwerte scheinen bei der Galactose vorzukommen, was schon bei der Vergärung dieses Zuckers durch verschiedene Heferassen hervortritt. Ustilago-Sproßmycel assimiliert nach HERZBERG (1) Galactose gar nicht, hingegen verwendet Aspergillus, nach WEHMER (2) ebenso Mucor Rouxii, Galactose sehr gut. Bacterien verarbeiten Galactose gewöhnlich sehr leicht, ebenso nach BÉCHAMP (3) auch Schleimsäure. Sorbose wird nach GAYON und DUBOURG (4) vom Erreger der Mannitkrankheit des Weines ausgenützt, von Hefen aber nicht. Für Hefen finden sich zusammenfassende Versuche von ARMSTRONG (5) hinsichtlich der Frage, welche Zucker von einer bestimmten Rasse verarbeitet werden. Interessant ist die Angabe von LINDNER (6), daß die heterothallischen Stämme von Phycomyces nitens sich verschiedenen Zuckerarten gegenüber nicht gleich verhalten, jedoch ohne daß tiefergreifende Unterschiede zu beobachten wären.

Die Produkte der Zuckerspaltung sind äußerst verschiedenartig, und viele hierher gehörende chemische Vorgänge finden als Teilerscheinungen der Sauerstoffatmung und als Oxydationsprozesse besser ihren Platz in dem Abschnitte über Aufnahme und Verwendung des Sauerstoffes. In erster Linie gilt dies von der aeroben Zuckerverarbeitung. Manche Vorgänge, welche hier ihre Darlegung finden könnten, wie die Schnelligkeit der Aufnahme verschiedener Hexosen durch den Organismus (7) sind von allgemeineren Standpunkten aus noch nicht behandelt worden. Hohe Bedeutung kommt ferner den Zuckerarten als Sauerstoffquelle im anaeroben Stoffwechsel zu und es wurde von verschiedenen Seiten, besonders von RITTER (8) näher ausgeführt, wie sehr die Lebenserscheinungen, z. B. die Geißelbewegungen anaerober Organismen von der Darbietung von Zucker abhängen. Auch die anaerobe Zuckerspaltung ist hier nur insoweit in Betracht zu ziehen, als sie nicht auf Sauerstoffentziehung (z. B. in der Buttersäuregärung) hinausläuft. Betriebsenergie liefernde Spaltungen des Zuckers ohne Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff kennen wir aber in der Alkoholgärung, Milchsäuregärung, weitverbreiteten und wichtigen Vorgängen, welche im folgenden darzulegen sein werden. Daneben gibt es jedoch auch Zuckerverarbeitung ohne Bildung von Alkohol, z. B. bei Mycodermaformen (9) und ohne Bildung von Milchsäure oder sonstiger charakteristischer Produkte, so daß es nicht leicht ist, diese Vorgänge irgendwo einzuordnen.

Sehr abwechslungsreich sind die Befunde bei der Hexosenverarbeitung durch Bacterien. Bildung von kleinen Mengen Alkohol oder mehr oder weniger Milchsäure kehrt oftmals wieder, ohne daß die Vorgänge sich sicher an die charakteristischen Gärungen anschließen lassen; von flüchtigen Säuren kehren wechselnde Mengen von Ameisensäure, Essigsäure immer wieder, von nichtflüchtigen außer Milchsäure oft Bernsteinsäure. Ein klares Bild vom Chemismus dieser Zuckerspaltungen kann man kaum in einem einzigen Falle

---

1) P. HERZBERG, Zopfs Beitr. (1895). — 2) C. WEHMER, Zentr. Bakt. II (1900), p. 353. — 3) A. BÉCHAMP, Chem. Zentr. (1890), *II*, 64. — 4) GAYON u. DUBOURG, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 108 (1894); *15*, 527 (1901). — 5) E. F. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 600 (1905). — 6) P. LINDNER, Woch.schr. f. Brauerei, *29*, 277 (1912). — 7) Für die Resorption im Dünndarm solche Versuche von J. NAGANO, Pflüg. Arch., *90*, 389 (1902). — 8) RITTER, Flora (1899), p. 329. — 9) H. WILL u. LEBERLE, Zentr. Bakt., *28*, 1 (1910).

mit Sicherheit geben. HARDEN und YOUNG (1) versuchten für die Zuckerverarbeitung durch Bact. coli den Vorgang durch die folgende Gleichung anschaulich zu machen:

2 Hexose + 1 Wasser = 2 Milchsäure + 1 Essigsäure + 1 Alkohol + $2CO_2$ + $2H_2$.

Doch haben neuere Untersuchungen durch EULER und MEYER (2) bezüglich der Säuren und der CO_2 zu ganz anderen Zahlenverhältnissen geführt. Hier muß offenbar noch die Methodik zur Ausbildung genau definierbarer Wachstumsbedingungen und Rassenkontrolle führen. Bact. coli zeigt übrigens nach HARDEN und PENFOLD (3) bei Gegenwart von 0,5% chloressigsauren Natrons bemerkenswerte Stoffwechselabweichungen, indem da mehr Milchsäure, aber weniger Alkohol und Essigsäure und gar keine Bernsteinsäure entsteht. HARDEN vermutet, daß drei Enzyme bei coli anzunehmen sind; eines derselben bildet Milchsäure, ein anderes bildet Alkohol, Ameisensäure und Essigsäure, ein drittes zerlegt Ameisensäure in $CO_2 + H_2$. Durch verschiedenen Gehalt an diesen Enzymen und verschiedene Beeinflussung der Wirkung derselben könnten die beobachteten Differenzen in den Stoffwechselprodukten zu erklären sein. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich meist auf Bact. coli commune (4), typhi (5), cloacae (6), lactis aerogenes (7), vulgare (7), Bac. Fitzianus (7), ethaceticus (FRANKLAND und LUMSDEN) und Pneumobacillus Friedländer (FRANKLAND, STANLEY und FREW). Quantitative Daten sind in größerer Zahl in der zitierten Arbeit von MENDEL gegeben. Auf die analytischen Methoden zur Säurebestimmung (8) kann hier ebensowenig eingegangen werden wie auf die Behelfe zur Untersuchung der produzierten Gase: CO_2, H_2 und Methan (9). Bac. aerogenes paradoxus soll auf Milchzucker Gas bilden, nicht aber auf Glucose (10). Von höheren Alkoholen, welche in Zuckerlösung wachsende Bacterien bilden, ist vor allem der Isoamylalkohol zu erwähnen (11). Nicht selten beobachteten HARDEN und seine Mitarbeiter (12) als bacterielles Stoffwechselprodukt kleine Mengen eines zuerst bei Bac. lactis aerogenes sichergestellten Glykols, des (2) (3) Butylenglykols $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ und ferner des Acetylmethylcarbinols $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$; letzterer ist wohl ein Oxydationsprodukt des Butylenglykols. Die Angaben von FERNBACH (13) über Bildung von Dioxyaceton aus Zucker durch getötete Bacterien oder Bacterienextrakte dürften wohl noch einer genauen Nachprüfung wert sein. Gluconsäure soll nach REVIS (14) durch Bact. coli in der gleichen Weise

1) HARDEN u. YOUNG, Journ. Chem. Soc., *79*, 679 (1901). — 2) H. EULER u. H. MEYER, Ztsch. physiol. Chem., *80*, 241 (1912). — 3) A. HARDEN u. W. J. PENFOLD, Proceed. Roy. Soc., *85*, B, 415 (1912). — 4) CHANTEMESSE u. WIDAL, Koch Jahresber. (1892), p. 80. CH. B. SCHMIDT, Schweiz. Woch.schr. Pharm., *49*, 577 (1911). J. MENDEL, Zentr. Bakt., *29*, 290 (1911). — 5) Y. SERA, Ztsch. Hyg., *66*, 141, 162 (1910). — 6) J. THOMPSON, Proceed. Roy. Soc., *84*, B, 500 (1911). — 7) MENDEL, l. c. — 8) Vgl. PRINGSHEIM in Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 20 (1909). Für Ameisensäure: H. FRANZEN u. EGGER, Journ. prakt. Chem., *83*, 323 (1911). FOUCHET, Bull. Sci. Pharm., *69*, 149 (1912). MÄDER, Apoth.-Ztg., *27*, 746 (1912). Buttersäure: SELIBER, Compt. rend., *150*, Nr. 20 (1910). — 9) HEMPEL, Ztsch. angewandt. Chem., *25*, 1841 (1912). O. HAUSER u. HERZFELD, Ber. Chem. Ges., *45*, 3515 (1912). C. A. HERTER u. WARD, Journ. of Biol. Chem., *1*, 415 (1906). BURRI u. DÜGGELI, Zentr. Bakt. I, *49*, 145 (1909). — 10) F. WORTHMANN, Chem. Zentr. (1907), *II*, 1645. — 11) PERDRIX, Ann. Inst. Pasteur, *5*. 286 (1891). O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *37*, 3535 (1904). H. PRINGSHEIM, Ebenda, *38*, 486 (1905); Zentr. Bakt. II, *15*, 300 (1905). — 12) A. HARDEN u. WALPOLE, Proceed. Roy. Soc., *77*, B, 399, 424 (1906); *83*, B, 272 (1911). HARDEN u. NORRIS, Ebenda, *84*, 492 (1912). THOMPSON, Ebenda, p. 500. HARDEN u. NORRIS, Ebenda, *85*, 73 (1912). Für Bac. subtilis: LEMOIGNE, Compt. rend., *155*, 792 (1912). — 13) A. FERNBACH, Compt. rend., *151*, 1004 (1910). — 14) C. REVIS, Zentr. Bakt., *33*, 424 (1912).

verarbeitet werden wie Glucose, aber Schleimsäure und Zuckersäure nicht mehr. Die Alkoholbildung ist auf Gluconsäure geringer als auf Glucose. Übrigens heben auch HARDEN und WALPOLE hervor, daß die Alkoholbildung auf Glucose von Mannitkulturen um das Doppelte übertroffen wird, offenbar weil die wirksame Gruppe $CH_2OH \cdot CHOH$ im Mannit zweimal vorhanden ist. Das Sorbosebacterium bildet nach CRISMER (**1**) Hexonsäure nur auf Glucosenährboden; Ketosen, auch Sorbose, werden verbraucht ohne Auftreten charakteristischer Produkte. Die synthetisch gewonnenen Hexosen sind bisher für Bacterien nicht geprüft worden, die vorhandenen Versuche (**2**) beziehen sich nur auf Hefen. Reichliche Zuckerzufuhr lenkt unter allen Verhältnissen den Stoffwechsel in andere Bahnen, als auf zuckerarmem Substrat, und verschiedene Erscheinungen, wie Rücktreten der NH_3-Bildung, Indolbildung usw., zeigen an, daß die Spaltung von Eiweißkörpern bei reichlicher Zuckerzufuhr sehr vermindert wird (**3**). Angeblich soll auch Lecithindarreichung zur Zuckerverarbeitung bei Bact. coli in gewissen Beziehungen stehen (**4**). Bact. coli spaltet nach EULER (**5**) Glucose-Phosphorsäureester.

Bei der Darreichung von Pentosen und Methylpentosen (l-Arabinose, l-Xylose und Rhamnose) konnte man zwar bei Aspergillus und verschiedenen Heferassen (**6**) leichte Assimilierbarkeit, jedoch niemals unter Bildung von Alkohol beobachten. Der Soorpilz verarbeitet wohl l-Xylose, nicht aber Arabinose (**7**), während eine von HANZAWA (**8**) untersuchte Rhizopus-Art Xylose nicht ausnützt. Für Bacterien wirken Pentosen allgemein als günstige Kohlenstoffnahrung, während Glucoheptose und Quercit von SEGIN (**9**) als unverwendbar gefunden wurden. Fäulnisbacterien verarbeiten, wie SALKOWSKI (**10**), BENDIX (**11**) und EBSTEIN (**12**) fanden, Pentosen sehr leicht; dies ist für die Zersetzung der Nucleine, welche Pentosen enthalten, von Wichtigkeit. Aber auch im Boden finden sich unter den Zersetzungsprodukten der Pflanzen pentosenhaltige Materialien in den pentosanhaltigen Zellmembranen, welche von Bodenbacterien gleichfalls verarbeitet werden. STOKLASA (**13**) gab an, daß Xylose für den Alinitbacillus die beste Kohlenstoffnahrung sei. Nach FRANKLAND und MAC GREGOR (**14**) wird Arabinose durch Bac. ethaceticus verarbeitet, GRIMBERT (**15**) fand Arabinose und Xyloseverarbeitung beim FRIEDLÄNDERschen Bacillus; Bact. coli ist nach CHANTEMESSE und VIDAL (**16**) und PÉRÉ (**17**) mit Arabinose und Rhamnose ernährbar; TATE (**18**) konstatierte für einen Mikroben von reifen Birnen Verarbeitung von Rhamnose, HENNEBERG (**19**) Arabinoseernährung bei Bact.

---

1) L. CRISMER, Botan. Zentr., *104*, 90 (1905). Sorbose: TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *34*, 220 (1910). — **2**) E. FISCHER u. H. THIERFELDER, Ber. Chem. Ges. (1894), p. 2031. — **3**) Vgl. A. J. KENDALL u. FARMER, Journ. of Biol. Chem., *12*, 13, 19; *13*, 63 (1912). BÖHNKE, Arch. Hyg., *74*, 81 (1911). — **4**) H. A. EPSTEIN u. OLSAN, Journ. of Biol. Chem., *11*, 313 (1912). — **5**) H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 375 (1912). — **6**) BOKORNY, Dinglers polytechn. Journ., *303*, 115 (1897); Chem.-Ztg., *34*, 220 (1910). SCHÖNE u. TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch., *49*, 29 (1901). CROSS u. TOLLENS, Ebenda, *59*, 419 (1911). — **7**) P. LINDNER, Wochschr. f. Brauerei, *28*, 61 (1911). H. EULER u. MEYER, Ztsch. physiol. Chem., *80*, 247 (1912). — **8**) J. HANZAWA, Mycol. Zentr., *1*, 76 (1912). — **9**) A. SEGIN, Zentr. Bakt., II, *12*, 397 (1904). — **10**) E. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *30*, 478 (1900). — **11**) BENDIX, Ztsch. f. diät. u. physik. Therapie (1899), VII, *3*. — **12**) E. EBSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *36*, 478 (1902). — **13**) J. STOKLASA, Zentr. Bakt. II, *4*, 817 (1898); *5*, 351 (1899). — **14**) P. F. FRANKLAND u. J. MAC GREGOR, Journ. Chem. Soc. (1892) p. 737. — **15**) L. GRIMBERT, C. r. Soc. Biol. (1896) p. 191; Ann. Inst. Pasteur, *9*, 840 (1895). — **16**) CHANTEMESSE u. WIDAL, Koch Jahresber. (1892), p. 80. — **17**) A. PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur (1898), p. 63. — **18**) G. TATE, Journ. Amer. Chem. Soc., *63*, 1263; Chem. Zentr. (1893), *II*, 1006. — **19**) W. HENNEBERG, Zentr. Bakt. (1898), p. 20.

oxydans. Auch anaerobe Arabinoseverarbeitung ließ sich von Bact. orthobutylicus in Versuchen von GRIMBERT (1) feststellen. Die beobachteten Stoffwechselprodukte waren für Bact. ethaceticus Äthylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Wasserstoff; andere Bacterien wie der FRIEDLÄNDERsche Bacillus produzieren Bernsteinsäure und Milchsäure. TATEs Bacillus bildete i-Milchsäure aus Rhamnose. Essigsäure und Milchsäure wurden auch durch SCHÖNE und TOLLENS bei Hefe unter Pentosedarreichung als Stoffwechselprodukte nachgewiesen. Milchsäurebildung aus Arabinose und Xylose beobachtete ferner KAYSER (2). Der Erreger der Mannitgärung bildet nach GAYON und DUBOURG aus Pentosen Essigsäure und Milchsäure, aber keinen Mannit. Von den durch MÜLLER-THURGAU (3) aus Obstweinen isolierten Mikroben verarbeitete das Bact. mannitopoeum wohl Arabinose, Xylose, aber nicht Rhamnose, und das Bact. gracile keinen dieser drei Zucker.

§ 3.

Die Alkoholgärung (4).

Pilze, welche unter allen Lebensverhältnissen dazu befähigt sind, Spaltung von dargereichtem Zucker oder auch von Zucker ihres eigenen Körpers in Alkohol und Kohlensäure auszuüben, kennt man in beträchtlicher Zahl; an Intensität der Alkoholgärung überragen allerdings die verschiedenen Rassen der Bier- und Weinhefe (Saccharomyces cerevisiae und ellipsoideus), welche seit den ältesten Kulturperioden dem Menschen als Alkoholerzeuger dienlich sind, alle übrigen, und man kann sie als einen Typus von Organismen ansehen, welche hochgradig an diese eigenartige Form der Energiegewinnung angepaßt sind. Ebenso ist die japanische Saké-Hefe einer der wirksamsten Alkoholbildner (5). Daran reihen sich Hefeformen, welche alkoholische Gärung der Milch erzeugen, ferner die Rassen des Sacch. Pastorianus, Marxianus, exiguus, Saccharomycodes Ludwigii (6) und vieler anderer sporenbildender Hefen, darunter Willia anomala (7), deren Studium von PASTEUR (8) angebahnt und von E. CHR. HANSEN (9) mit großem Erfolge ausgebaut worden ist. Sacch. apiculatus vergärt schwach (10), ebenso die parasitische Saccharomycopsis guttulata (11); gar keinen Alkohol bildet der rote S. (Torula?) glutinis (12), Pichia membranaefaciens mit den verwandten Formen, einige Arten der Gattung Willia. Schizosaccharomyces octosporus hingegen und seine beiden Gattungsgenossen sind Alkoholbildner (13). Schwache Gärung erregen sodann verschiedene zu Torula gerechnete Sproßpilzformen, nicht

---

1) L. GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 353 (1893). — 2) E. KAYSER, Ebenda, *8*, 737 (1894). — 3) H. MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER, Zentr. Bakt., *36*, 129 (1912). — 4) Lit. DUCLAUX, Traité de Microbiologie, *3* (1900). E. BUCHNER, Zymasegärung (1903). C. OPPENHEIMER, Die Fermente, 3. Aufl. AD. MAYER, Gärungschemie, 6. Aufl., v. Meisenheimer (Heidelberg 1907). A. HARDEN, Alcoholic Fermentation (London 1911). LAFAR, Handb. d. techn. Mycol., *4* (Jena 1907). DELBRÜCK u. SCHROHE, Hefe, Gärung u. Fäulnis (1904) enthält Abdruck der Quellenwerke von SCHWANN, CAGNIARD-LATOUR und KÜTZING. — 5) R. NAKAZAWA, Zentr. Bakt., II, *22*, 529 (1908). — 6) C. MENSIO, Staz. sper. agrar. ital., *44*, 829 (1912). — 7) Anomalus: STEUBER, Koch Jahresber., *11*, 130 (1900). — 8) L. PASTEUR, Études sur la bière (1876). — 9) E. CHR. HANSEN, Meddel. Carlsberg Laborat. Ausführl. Wiedergabe der Resultate in den Handbüchern von KLÖCKER, JÖRGENSEN, LINDNER, LAFAR und anderen Gärungsphysiologen. — 10) H. MÜLLER-THURGAU, Lafars Handb., *4*, 322 (1907). — 11) BUSCALIONI u. CASAGRANDI, Malpighia, *12*, 59 (1898). — 12) E. PRINGSHEIM u. BILEWSKY, Beitr. Biol. d. Pfl., *10*, 119 (1910). — 13) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *16*, Nr. 2 (1894).

aber Mycoderma (1). Zu nennen sind sodann Monilia candida und javanica, der Soorpilz [Oidium albicans] (2), nach neueren Angaben in geringem Grade alkoholbildend auch Oidium lactis (3); ferner Endomyces fibuliger nach LINDNER (4) und Monascus purpureus nach SAITO (5).

Wichtig ist sodann die Alkoholgärung bei den Mucorineen, welche 1857 durch BAIL (6) an den untergetauchten Sproßmycelien aufgefunden worden ist. Spätere, mit reinen Kulturen angestellte Beobachtungen erwiesen Alkoholgärung bei Mucor Mucedo, racemosus, circinelloides, spinosus, erectus und Cambodja (7). Daß aber nicht nur die „Kugelhefe" von Mucorarten im submersen Wachstum Alkohol aus Zucker bildet, sondern auch das fädige Luftmycel, wurde erst in neuerer Zeit durch WEHMER (8) erwiesen. Die Rhizopusarten gären nur schwach, anderen Mucorineen fehlt das Gärungsvermögen gänzlich. Die erwähnten Mucorarten vergären Zucker so wie die Hefen auch bei Luftzutritt. Geringe Alkoholmengen werden nach GOSIO (9) in dem „Arsenschimmelpilz" Penicillium brevicaule gebildet; LABORDE und MAZÉ (10) wiesen für Allescheria (Eurotiopsis) Gayoni reichliche Gärung bei beschränktem Luftzutritt nach. Hingegen sind die verschiedenen Schimmelpilze aus den Gattungen Aspergillus und Penicillium trotz gegenteiliger Angaben keine eigentlichen Alkoholgärungspilze, da sie nur, wie auch höhere Pflanzen, bei Sauerstoffabschluß Zucker in CO_2 und Alkohol in der anaeroben Atmung spalten (11).

Bei Schleimpilzen ist Alkoholgärung nirgends gefunden worden (12). Daß Bacterien häufig auf Zuckernährboden Alkohol und Kohlensäure in verschiedener Menge bilden und daß nicht nur Hexosen, sondern auch Mannit oder Pentosen hierbei als Material dienen können, wurde bereits im vorigen Paragraph erwähnt. Wie diese bacterielle Alkoholbildung gegenüber der typischen Alkoholgärung der Hefe aufzufassen ist, muß noch unentschieden bleiben. Gewiß ist es, daß hier reichlich Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Wasserstoff meistens, manchmal auch Buttersäure neben Alkohol und CO_2 vorkommen, was bei der Hefegärung nicht der Fall ist, wo 95% des Zuckers in Alkohol und CO_2 gespalten werden. Der Bac. aethylicus von FITZ bildete auch aus Glycerin Äthylalkohol (13). Die biologische Hauptbedeutung der Alkoholgärung kann nur in der Gewinnung von Betriebsenergie gesucht werden. Die gegen diese Meinung erhobenen Einwände sind sämtlich nicht überzeugend. Daneben kann allerdings sehr

---

1) H. WILL, Ztsch. ges. Brauwes., *29*, 241 (1906); *33*, 309 (1910); Zentr. Bakt., *34*, 1 (1912). — 2) G. LINOSSIER u. ROUX, Compt. rend., *110*, 868 (1890); Bull. Soc. Chim. (3), *4*, 697 (1890). — 3) E. SCHNELL, Zentr. Bakt., *35*, 23 (1912). — 4) P. LINDNER, Verhandl. Naturf. Ges. Dresden 1907, II, *1*, 215 (1908). — 5) K. SAITO, Botan. Mag. Tokyo, *22*, Nr. 252 (1908). — 6) BAIL, Flora (1857). — 7) Lit. A. FITZ, Ber. Chem. Ges., *6*, 48 (1873); *8*, 1540 (1875); *9*, 1352 (1876). GAYON, Ann. de Chim. et Phys., *14*, 258 (1878). HANSEN, Trav. Labor. Carlsberg, *2*, V (1888). WEHMER, Lafars Handb., *4*, 506 (1907). — 8) C. WEHMER, Zentr. Bakt., *14*, 556; *15*, 8 (1905); Ber. Botan. Ges., *23*, 122; *25*, 44 (1907). S. KOSTYTSCHEW, Zentr. Bakt., *13*, 490, 577 (1904). — 9) B. GOSIO, Botan. Zentr., *87*, 131 (1901). — 10) LABORDE, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 1 (1897). P. MAZÉ, Ebenda, *16*, 433 (1912); Compt. rend., *134*, 191; *135*, 113 (1902). — 11) BORCHARDT, Biochem. Zentr., *10*, 608 (1910). KOSTYTSCHEW, Ber. Botan. Ges., *25*, 44 (1907). JUNITZKY, Ebenda, p. 210. KRASSNOSSELSKY, Zentr. Bakt., II, *13*, 673 (1904). WEHMER, Lafars Handb., *4*, 254. — 12) Vgl. C. SCHUMANN, Ber. Chem. Ges., *8*, 44 (1875). — 13) FITZ, Ber. Chem. Ges., *8*, 1348 (1876). Lit. bei BAU in Lafars Handb., *4*, 399 (1907).

wohl die von WORTMANN (1) betonte Bedeutung des Alkohols als Schädigungsmittel gegen Mitbewerber um die Zuckernahrung und als wirksame Waffe im Konkurrenzkampfe mit anderen Mikroben in Betracht kommen.

Zur Prüfung des Gärvermögens unter Anwendung von kleinen Materialmengen hat LINDNER (2) entsprechende Methoden als Tropfenkultur und Adhäsionskultur ausgearbeitet. Will man dauernd den Gärungsvorgang quantitativ untersuchen, so empfiehlt es sich, eines der graphischen Verfahren zu benützen, welche den Druck der entwickelten CO_2 manometrisch bestimmen und mit einem passenden Manometerschreiber automatisch registrieren (3). Der gebildete Alkohol läßt sich capillarimetrisch nach eigener Erfahrung rasch und sicher auch in geringen Mengen von Kulturflüssigkeit bestimmen, was man wenigstens zur Kontrolle der Ablesungen des CO_2-Druckes heranziehen kann. Die Gärungsprobe auf Zucker ist so empfindlich, daß sie bei geeigneter Anstellung noch $^1/_{20}\%$ Glucose sicher erkennen läßt (4).

Bei allen Alkoholgärung erregenden Pilzen ist die Wirkung, wie besonders die Untersuchungen von FISCHER und THIERFELDER bewiesen haben, streng auf vier Hexosen begrenzt: d-Glucose, d-Fructose, d-Mannose und d-Galactose, wozu noch die Mannononose (und wohl noch andere noch nicht dargestellte Nonosen) kommt, sowie, wie neuere Untersuchungen BUCHNERS und LEBEDEWS (5) bestimmt ergeben haben, auch die dreiwertigen Zucker Dioxyaceton und Glycerinaldehyd. Bei der Mehrzahl der Alkoholgärungshefen wird d-Galactose am langsamsten vergoren, ja für manche Formen wurde früher behauptet, daß sie Galactose überhaupt nicht angreifen, was jedoch wohl nur bei schwachen Alkoholbildnern scheinbar der Fall sein dürfte. In Kleingärversuchen nach LINDNER (6) pflegt die Galactosevergärung nach einigen Tagen einzusetzen, während die anderen gärfähigen Hexosen schon nach sehr kurzer Zeit CO_2-Entwicklung erkennen lassen. Saccharomycodes Ludwigii greift nach THOMAS (7) Galactose so wenig an, daß man diese Hefe zur Isolierung der Galactose aus hydrolysiertem Milchzucker verwenden kann. Bei Pastorianus, Marxianus, cerevisiae I und Hefe Frohberg fanden FISCHER und THIERFELDER nach Galactosedarreichung nach 8 Tagen keine Reduktion mehr in der Nährlösung. Leicht und rasch wird Galactose von den Milchzuckerhefen und von Monilia candida vergoren (8). BOURQUELOT (9) meinte, daß die Galactosevergärung durch die Gegenwart von Glucose oder Fructose erleichtert wird. DIENERT (10) fand zuerst, daß sich Hefen an Galactosevergärung gewöhnen lassen. Aber auch bei maximaler Akklimatisierung an diese Hexose wird dieselbe 1,6mal schwächer vergoren als Glucose. Durch Zufügung von Kaliumphosphat oder auch Natriumarseniat konnte HARDEN (11) diesen Gewöhnungsprozeß beschleunigen. Aus den eingehen-

---

1) WORTMANN, Weinbau und Weinhandel (1902). Sep. P. LINDNER, Woch.schr. f. Brauerei, *17*, 173 (1900). — 2) P. LINDNER, Jahresber. Verein. f. angew. Botan. (1907); Woch.schr. f. Brauerei, *29*, 252 (1912). — 3) H. SCHULZ, Pflüg. Arch., *120*, 51 (1907). A. SLATOR, Journ. Soc. Chem. Ind., *27*, 653 (1908). L. IWANOW, Zentr. Bakt., *24*, 429 (1909). H. FRANZEN, Ebenda, *30*, 232 (1911). C. FOÀ, Biochem. Ztsch., *11*, 382 (1908). — 4) E. SALKOWSKI, Berlin. klin. Woch.schr., *42*, 48 (1905). — 5) E. BUCHNER, Ztsch. allgem. österr. Apoth.-Ver. (1909), p. 505. A. v. LEBEDEW, Ber. Chem. Ges., *45*, 3256 (1912). — 6) P. LINDNER, Woch.schr. f. Brauerei, *29*, 252 (1912). — 7) P. THOMAS, Compt. rend., *134*, 610 (1902). — 8) A. BAU, Zentr. Bakt., II, *2*, 653 (1896). WEIGMANN, Lafars Handb., II, 124 (1908). — 9) BOURQUELOT, Compt. rend.. *106*, 283; Journ. Pharm. et Chim. (5), *18*, 337 (1888). — 10) FR. DIENERT, Ann. Inst. Pasteur, *14*, 139 (1900). — 11) A. HARDEN u. NORRIS, Proceed. Roy. Soc. B, *82*, 645 (1910).

den Beobachtungen von EULER (1) geht hervor, daß die Gewöhnung an Galactose erst sehr langsam, dann aber mit wachsender Geschwindigkeit sich ihrem Maximum nähert. EULERS Vorschlag, den wirksamen Stoff als „Galactase“ zu führen, halte ich noch für verfrüht, da es sich möglicherweise um anderweitige bereits chemisch bekannte Hilfsstoffe handeln könnte, deren Bildung zur Galactosevergärung nötig ist. Viel schneller und ganz allgemein wird nach mehreren Erfahrungen (2) Mannose durch Alkoholhefen vergoren, jedoch immer deutlich langsamer als Glucose und Fructose, und Zusatz von NaH_2PO_4 beschleunigt nicht. Nach HERZOG (3) verhält sich darin lebende und abgetötete Hefe gleich. Für Fructose und Glucose liegen seit DUBRUNFAUT (4) Erfahrungen vor, welche zeigen, daß beide Zuckerarten aus Invertzucker nicht gleich rasch verschwinden: „elektive Gärung“ von DUBRUNFAUT. Daß Glucose rascher vergoren wird, fand HIEPE (5) gleichmäßig für alle untersuchten Hefen; bei Glucose ist das Gärungsmaximum am zweiten Tage, bei Fructose erst nach 3—5 Tagen erreicht. Für Oidium albicans, Allescheria Gayoni und Mucor circinelloides findet sich in der Literatur ein analoges Gärungsverhältnis angegeben. Von Interesse ist es, daß in Versuchen von HERZOG lebende Hefe die Glucose, abgetötete Hefe aber die Fructose am stärksten vergor; auch nach HARDEN und YOUNG (6) vergärt Hefepreßsaft Fructose am intensivsten. Übrigens berichtet DUBOURG (7) über eine Weinhefe, die gleichfalls Fructose besser angreift, und Sacch. exiguus soll sich ähnlich verhalten. Gewiß wird dabei das Eingreifen anderer Stoffe, sei es durch Modifikation der ganzen Ernährungsweise, wobei man vor allem auf den Einfluß der Stickstoffnahrung zu sehen haben wird (8), sei es durch direkte Wirkung auf die Gärungsreaktion, eine Rolle spielen. Nach IWANOWSKI (9) kann man durch Darreichung größerer Mengen geeigneter Stickstoffnahrung selbst in Glucoselösung ein Wachstum der Hefe ohne nachweisbare Alkoholgärung erzielen.

Zuckerkonzentration. Zwischen 5—20 % Zuckerkonzentration ist nach den Feststellungen von BROWN (10) bei verschiedenen Hefen kein Einfluß des Zuckergehaltes der Gärflüssigkeit auf den Fortgang des Prozesses zu beobachten. Auch ist nach DUMAS (11) zwischen 10 und 12 % Zuckergehalt die Gärungsdauer ungefähr proportional der vorhandenen Zuckermenge.

JODLBAUER (12) gab als Optimalkonzentration für Hefegärung 8 % Zucker an, doch handelt es sich nicht um ein scharf begrenztes Optimum. Bei weiterer Konzentrationszunahme erfolgt langsames Absinken der Gärungsintensität, bis bei 30 % Zucker nur noch träge Gärung vorhanden ist. Bei 35 % Zucker gab WIESNER (13) Gärungsstillstand an, während andere Autoren (14) spurenweise Gärung noch bis 60 % Zucker nicht vermißten. Nach FITZ tritt aber bei Mucorhefe die Verlangsamung

1) H. EULER u. D. JOHANNSSON, Ztsch. physiol. Chem., *78*, 246 (1912); Arkiv f. Kemi, *4*, Nr. 23 (1912). Mechanismus: E. F. ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc. B, *76*, 600 (1905). — 2) H. EULER u. LUNDEQVIST, Ztsch. physiol. Chem., *72*, 97 (1911). — 3) R. O. HERZOG u. O. SALADIN, Ebenda, *73*, 263 (1911). — 4) DUBRUNFAUT, Compt. rend., *25*, 307 (1847). — 5) W. L. HIEPE, Koch Jahresber. (1895), p. 142. — 6) A. HARDEN u. YOUNG, Proceed. Roy. Soc. B, *81*, 336 (1909). — 7) E. DUBOURG, Rev. Viticult. (1897), p. 467; Compt. rend., *110*, 865 (1890). — 8) W. KNECHT, Zentr. Bakt., II, *7*, 161 (1901). — 9) IWANOWSKI, Ebenda, *10*, 151 (1903). — 10) BROWN, Journ. Chem. Soc., *61*, 369 (1892). — 11) DUMAS, Ann. de Chim. et Phys. (5), *3*, 57 (1874). — 12) JODLBAUER. Ztsch. Verein Rübenzuckerindustr. (1888), p. 308. — 13) J. WIESNER, Sitz.ber. Wien. Akad., *59* (1869). — 14) TH. BOKORNY, Zentr. Bakt., II, *12*, 119 (1904).

der Gärung bereits oberhalb 7 Zuckerprozenten ein. Schon WIESNER erkannte, daß osmotische Wirkungen bei dieser Hemmung durch höhere Zuckerkonzentrationen ausschlaggebend sind. Unter Rohrzuckerzusatz (am besten 10% Saccharose bei 45—60°) läßt sich Hefe haltbar eintrocknen (1). Über den Einfluß der Zuckerverdünnung auf die Hefegärung liegen Erfahrungen von SLATOR (2) vor, wonach die Hefe durch Diffusion noch ausreichend mit Zucker versorgt wird, wenn noch 1,3 mg pro Liter in Lösung ist; durch Umrühren kann man noch zwei Drittel dieses Betrages ersetzen. Den osmotischen Einfluß höherer Neutralsalzkonzentrationen auf Hefegärung (im Sinne der Hemmung) hat VANDEVELDE (3) näher studiert.

Die günstigste Temperatur für die Alkoholgärung dürfte bei 30° C gelegen sein; nach NÄGELI (4) vergärt Bierhefe bei dieser Temperatur binnen 24 Stunden das 40fache ihres Gewichtes an Rohrzucker. Aber noch unter 40° erfolgt Verminderung der Gärtätigkeit und ein Überschreiten von etwa 53° hebt die Gärung völlig auf. Die untere Temperaturgrenze liegt erst unterhalb des Eispunktes, denn bei 0° konstatiert man noch langsame Gärung. Dies gilt nur für kräftig vegetierende Hefe. Lufttrockene Hefe hält noch —113° aus (5) und wird selbst bei + 100° noch nicht abgetötet. Gegenwart von Zuckerlösung verschiebt nach TULLO (6) wider Erwarten die Tötungstemperatur vegetierender Hefe nicht. Bei der Temperaturwirkung auf gärende Hefe hat man natürlich, wie bei der Wirkung anderer, die Zellvermehrung beeinflussender Faktoren die Wirkung auf das Wachstum und die Wirkung auf den Gärungschemismus zu sondern, und es ist klar, daß alle Wachstum hemmenden Faktoren auch die Gärungsintensität beeinflussen müssen. Dies gilt auch von den hemmenden Wirkungen durch Licht und Elektrizität auf Alkoholhefe. Starke Belichtung hemmt nach LUBIMENKO (7), doch ist Gewöhnung an intensives Licht bis zu einem gewissen Grade möglich. Daß die chemisch wirksamen, besonders die ultravioletten Strahlen nicht allein das Wachstum, sondern auch direkt den Gärungschemismus hemmen werden, ist wohl zu erwarten (8). Auch die bekannten Wirkungen fluorescierender Farbstoffe bei Belichtung sind bei Gärung wiedergefunden (9). Die Wirkung elektrischer Ströme auf die Gärkraft des Hefepreßsaftes ist von RESENSCHECK (10) studiert worden; die Flüssigkeit zeigte um die Kathode herum Zunahme der Gärkraft.

Bis zu einer Quantität von 150 Millionen Zellen pro Kubikzentimeter ist nach SLATOR (11) die Menge der entwickelten CO_2 der Hefemenge direkt proportional. Die von einer einzelnen Zelle pro Sekunde vergorene Zuckermenge F fand SLATOR in folgendem Verhältnis von der Temperatur abhängig:

---

1) HAYDUCK u. BULLE, Woch.schr. f. Brauerei, *29*, 489 (1912). — 2) A. SLATOR u. A. J. SAND, Journ. Chem. Soc., *97*, 922 (1910). — 3) A. J. VANDEVELDE, Chem. Zentr. (1903), *I*, 414; (1904). *I*, 527; Koch Jahresber. (1902), p. 243; Bull. Assoc. Gand, *13*, 83 (1907). — 4) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 32. Temperatur u. Alkoholgärung: J. T. VAN AMSTEL, Proefschr. Delft (1912). — 5) P. BERT, Compt. rend., *80*, 1579. — 6) F. W. TULLO, Woch.schr. f. Brauerei, *22*, 155 (1905). — 7) W. LUBIMENKO u. FROLOW-BAGREIEW, Compt. rend., *154*, 226 (1911). — 8) J. E. PURVIS u. W. A. WILKE, Proceed. Cambridge Phil. Soc., *14*, 361 (1907). MAURAIN u. WARCOLLIER, Compt. rend., *149*, 155 (1909). — 9) H. v. TAPPEINER, Biochem. Ztsch., *8*, 47 (1908). — 10) FR. RESENSCHECK, Ebenda, *9*, 255 (1908). — 11) A. SLATOR, Woch.schr. f. Brauerei, *28*, 141 (1911).

Celsius	5	10	15	20	25	30	35	40°
F. 10^{14}	0,14	0,345	0,68	1,30	2,08	3,0	4,05	5,05.

Daraus ergibt sich als Temperaturkoeffizient: $k_{10-20} = 3{,}6$; $k_{30-40} = 1{,}6$.

Unter der Voraussetzung, daß der vergorene Zucker glatt in CO_2 und C_2H_6O zerfällt und kein Alkohol und keine CO_2 anderweitig verbraucht wird, müßten im Gärungsvorgange für 100 Teile vergorenen Zucker 48,6 Gewichtsteile CO_2 und 52,4 Gewichtsteile Alkohol entstehen.

Nun werden aber, wie PASTEUR (1) fand, und JODLBAUER (2) in neuerer Zeit bestätigte, 46,4 % CO_2 und 48,3 % Alkohol als Gärungsprodukte gefunden. PASTEUR wollte diese Differenz durch die von ihm entdeckte Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure erklären, und kam zu der Ansicht, daß die bereits durch GAY LUSSAC (3) und DÖBEREINER (4) aufgestellte Gleichung der Alkoholgärung 1 Äqu. Glucose = 2 Äqu. CO_2 + 2 Äqu. Alkohol durch eine andere Gleichung zu ersetzen sei, die auch die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure berücksichtigt. Es wird im folgenden zu begründen sein, daß die GAY LUSSACsche Gärungsgleichung tatsächlich zu recht besteht. Da die von der gärenden Hefe produzierte Gesamt-CO_2 nicht ausschließlich der Zuckerspaltung entstammt, so ist es nicht auffallend, wenn gewisse Schwankungen des

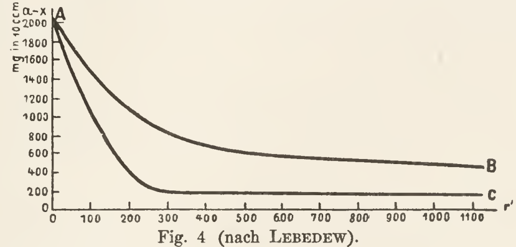


Fig. 4 (nach LEBEDEW).

Kurve AB: Zuckermengen berechnet nach der entwickelten CO_2; Kurve AC: Zuckermengen nach direkter Bestimmung.

Quotienten C_2H_6O/CO_2 während des Gärungsvorganges stattfinden. Nach LINDET und MARSAIS (5) übersteigt anfangs die Bildung des Alkohols um ein geringes die CO_2-Produktion, wie es der Gärungsgleichung entspricht; später wird aber relativ mehr CO_2 gebildet. Aus der beistehenden Kurve nach LEBEDEW ist zu ersehen, daß die ermittelten CO_2-Mengen den tatsächlich zersetzten Zuckermengen nicht entsprechen (Fig. 4), sondern mehr Zucker verbraucht wird, als man nach der gefundenen CO_2-Quantität anzunehmen hätte. Bezüglich des Alkohols hat man zu bedenken, daß stets ein gewisser Anteil der weiteren oxydativen Verarbeitung zum Opfer fällt (6).

Der Nachweis des Äthylalkohols als Gärprodukt und sein Einfluß auf den Gärungsverlauf sind von besonderer Wichtigkeit.

Wie schon PASTEUR und DUCLAUX (7) angaben, sind die im Destillationsbeginne bei alkoholhältigen Flüssigkeiten im Halse des Destillations-

---

1) L. PASTEUR, Compt. rend., *52* (1861). — 2) JODLBAUER, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr. (1888), p. 308. — 3) GAY LUSSAC, Ann. de Chim., *76* (1810); *95* (1815). — 4) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., *20*, 213 (1817). — 5) LINDET u. P. MARSAIS, Compt. rend., *139*, 1223 (1904). — 6) Vgl. P. LINDNER u. CZISER, Woch.schr. f. Brauerei, *29*, 1 (1912). — 7) DUCLAUX, Microbiologie, *3*, 6.

kolbens auftretenden öligen Streifen und Tropfen, welche durch den wieder kondensierten Alkohol entstehen, eine brauchbare Reaktion auf Alkohol. HANSEN und KLÖCKER (**1**) fanden diese Probe sehr zweckentsprechend und empfindlich; die Grenze des Nachweises geht bis zu 0,002 Volumprozent herab; Aceton gibt die Probe gleichfalls, jedoch nicht Acetaldehyd und Essigsäure. Gewöhnlich benützt man zur Aufsuchung des Äthylalkohols in den ersten Teilen des Destillates die Jodoformprobe von LIEBEN (**2**): Die Probe wird mit Jod und Na_2CO_3 (Vermeidung von Alkaliüberschuß!) vorsichtig erwärmt, worauf eine schwefelgelbe Trübung durch das charakteristisch riechende, mikroskopische hexagonale Kryställchen bildende Jodoform CJ_3H auftritt. Beim Schütteln von alkoholhältigen Lösungen mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht der charakteristisch riechende Benzoesäureäthylester (**3**). Weitere Methoden zum Nachweise des Äthylalkohols beruhen auf der Überführung in Acetaldehyd durch Oxydationsmittel und Erkennung des Aldehyds durch die Rosanilindisulfitprobe (**4**). Farbenreaktionen auf Äthylalkohol sind mehrfach empfohlen. Verdünnte Methylviolettlösung mit Alkalipolysulfid liefert bei Alkoholgegenwart eine violettrote Färbung [v. BITTÒ (**5**)]. 50% HNO_3 auf 90% Alkohol geschichtet, gibt einen grünen Farbenring (**6**). Farbenreaktionen treten bei Gegenwart von Alkohol (aber auch von Oxysäuren) ein mit alkalischer Diazobenzolsulfonsäure sowie mit Sulfanilsäure + $NaNO_2$ (**7**). Bei hoher Verdünnung findet sich fast der gesamte Alkohol im ersten Viertel des Destillates (**8**). Gewöhnlich bestimmt man den Alkohol des Destillates aräometrisch, doch kann man den Alkoholgehalt rasch und genau auch durch das Capillarimeter bestimmen. Colorimetrische Methoden zur Alkoholbestimmung beruhen z. B. auf der Fuchsindisulfitprobe nach vorheriger Überführung in Aldehyd (**9**), auf der Benutzung der Grünfärbung mit Chromat (**10**); andere Methoden basieren auf der Äthoxylbestimmung (**11**) oder auf der Überführung in Essigsäure (**12**).

Bekannt ist der hemmende Einfluß, welchen höhere Alkoholkonzentrationen der Gärflüssigkeit auf den Fortgang der Gärung entfalten. Besonders hat sich Mucorhefe gegen Alkohol empfindlich gezeigt. Hier liegt die Schädlichkeitsgrenze nach FITZ bei 3,5—4% Alkohol und die Gärung von Rhizopus nigricans sistiert schon bei 1,3% Alkohol (**13**). Hefe zeigt nach KOCHMANN (**14**) bei $^1/_{300}$—$^1/_{500}$ Alkoholgehalt eine Förderung der Gärung, welche auf einer Begünstigung der Fermentproduktion beruhen dürfte. Bis zu 3% wird die Reproduktion der Hefe nicht behindert; 4,2% Alkohol

---

1) A. HANSEN, C. r. Carlsberg, *1*, 175 (1881). A. KLÖCKER, Ebenda, *10*, 99 (1911). — **2**) LIEBEN, Ber. Chem. Ges., *2*, 549 (1869). — **3**) BERTHELOT, Compt. rend., *73*, 496. PALLADIN, Ber. Botan. Ges. (1906), p. 276. — **4**) E. DE STOECKLIN, Compt. rend., *150*, 43 (1910). G. DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 951 (1910). — **5**) B. v. BITTÒ, Chem.-Ztg., *17*, 611. — **6**) J. KÓSSA, Pharm. Zentr. Halle, *46*, 893 (1905). — **7**) L. ROSENTHALER, Chem.-Ztg., *36*, 830 (1912). — **8**) NICLOUX u. BAUDUER, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 424, 455 (1897). — **9**) ARGENSON, Ebenda, *27*, 1000 (1902). — **10**) H. AGULHON, Ebenda (4), *9*, 881 (1911). — **11**) STRITAR, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 22 (1906). — **12**) BOURCART, Ztsch. analyt. Chem., *29*, 608 (1890). Sonst: R. GAUNT, Ztsch. analyt. Chem., *44*, 106 (1905), kryoskopisch; LANDSBERG, Ztsch. physiol. Chem., *41*, 506 (1904). KAPELLER, Öst.-ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *38*, 817 (1909). HERZOG, Lieb. Ann., *351*, 263 (1907). PRINGSHEIM, Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 1 (1909). A. BAUDREXEL, Ztsch. Spiritusindustr., *35*, 379 (1912). Darstellung reinsten Äthylalkohols: WINKLER, Ber. Chem. Ges., *38*, 3612 (1905). — **13**) PASTEUR, Études sur la bière (1876), p. 133. BREFELD, Landw. Jahrb., *5*, 305 (1876). HANSEN, Med. Carlsberg Labor., *2*, 160 (1888). LÉSAGE, Ann. Sci. Nat. (7), *3*, 151 (1897). — **14**) M. KOCHMANN, Biochem. Ztsch., *16*, 391 (1909).

zeigt schon deutlichen Einfluß (1). Bei mehr als 14% wird die Gärung nach vielen Erfahrungen völlig sistiert (2). Manche Hefen, wie Sacch. apiculatus (3) und Bierhefe Typus Saaz (4) sowie die Kojihefe (5) sind besonders alkoholempfindlich, während die aus Brasilien stammende „Logos"-Hefe gegen höheren Alkoholgehalt sehr resistent ist.

Auf die Methoden zur Bestimmung der CO_2 in den Gärprodukten braucht nicht näher eingegangen zu werden. Man hat eine Reihe von sehr vervollkommneten Apparaten zur Bestimmung der Gärungsgase zur Verfügung (6). Im Gesamteffekt wirkt ein gesteigerter CO_2-Gehalt der Flüssigkeit hemmend auf die Gärtätigkeit (7). Doch hat es sich in ORTLOFFS Versuchen ergeben, daß zwar die Vermehrungsenergie der Zellen durch CO_2 gehemmt wird, das Gärungsvermögen jedoch im Gegensatze zu den früheren Angaben von FOTH (8) und DELBRÜCK eine erhebliche Steigerung durch CO_2 erfährt. LINDET (9) findet einen vermehrten Kohlensäuredruck bis zu 280 cm Hg ohne Wirkung auf die Gärung.

Die theoretisch vorauszusehende günstige Wirkung der Entfernung der Gärprodukte auf den Fortgang des Prozesses haben Untersuchungen von BOUSSINGAULT (10), welcher sich zur Entfernung des Alkohols und der CO_2 verminderten Druckes bediente, tatsächlich bestätigt.

1858 zeigte PASTEUR (11) zuerst, daß bei der Alkoholhefegärung ein kleiner Teil des Zuckers zur Bildung anderer Produkte als Alkohol und CO_2 verwendet wird, und er wies unter diesen besonders Glycerin und Bernsteinsäure als konstante Befunde nach. Nicht nur Saccharomyceten, sondern alle anderen Alkoholgärungspilze formieren diese beiden Stoffe. So wurden sie für die Gärung durch Soorpilz durch LINOSSIER und ROUX nachgewiesen, für Mucorgärung durch FITZ und EMMERLING (12). Es ist bekannt, daß PASTEUR sich durch diese Tatsache zur Aufstellung einer neuen Gärungsgleichung bewogen sah, welche die Entstehung von Glycerin und Bernsteinsäure mit berücksichtigte. Doch wissen wir heute, daß außerdem noch eine Reihe anderer Substanzen in kleiner Menge als konstante Gärungsprodukte auftreten, und daß einige der wichtigsten derselben, wie die Bernsteinsäure, sicher nicht auf Kosten des Zuckers gebildet werden. CLAUDON und MORIN (13) fanden, daß durch Saccharomyces ellipsoideus bei 18—20° C aus 100 kg Zucker folgende Stoffe gebildet werden.

Glycerin	2120 g	Isobutylenglykol	158 g	Isobutylalkohol	1,5 g
Bernsteinsäure	452 g	Önanthäther	2,0 g	n-Propylalkohol	2,0 g
Essigsäure	205,3 g	Amylalkohol	51 g		

und Spuren von Acetaldehyd.

1) A. J. BROWN, Journ. Chem. Soc., *87*, 1395 (1905). — 2) BLANKENHORN, Ann. Önol., *4*, 168 (1874). M. TRAUBE, Ber. Chem. Ges., *9*, 1239 (1876). HAYDUCK, Ztsch. Spiritusindustr. (1882), p. 183. — 3) MÜLLER-THURGAU, Chem. Zentr. (1899), *I*, 916. — 4) PRIOR, Zentr. Bakt. II, *1*, 432 (1895). — 5) KOSAI-YABE, Ebenda, p. 619. — 6) E. HOFSTÄDTER, Zentr. Bakt. II, *12*, 765 (1904). TH. LOHNSTEIN, Biochem. Zentr., *4*, Nr. 1326; Allgem. Med. Zentr.-Ztg., *81*, 16 (1912); W. FRIEBER, Zentr. Bakt. II, *36*, 438 (1913). — 7) HANSEN, Zentr. Bakt., *1* (1887); Ztsch. ges. Brauwes. (1887), p. 304. H. ORTLOFF, Zentr. Bakt. II, *6*, 676 (1900). — 8) G. FOTH, Woch.schr. f. Brauerei (1887), p. 74; *6*, 263 (1889). — 9) L. LINDET, Bull. Soc. Chim. (3), *2*, 195 (1890); ebenda (4), *11*, 953 (1912); Chem. Abstracts Am. Chem. Soc. (1912), p. 3155. — 10) J. BOUSSINGAULT, Compt. rend., *91*, 373 (1880); Agronomie, *7*, 82 (1884). Hemmender Einfluß der Gärprodukte: F. THIBAUT, Zentr. Bakt. II, *9*, 743 (1902). — 11) L. PASTEUR, Compt. rend., *46*, 857 (1858); Lieb. Ann., *106*, 338. — 12) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *30*, 454 (1897). — 13) E. CLAUDON u. CH. MORIN, Compt. rend., *104*, 1109 (1887).

Von Glycerin werden etwa 3 % der Zuckermenge gebildet, von Bernsteinsäure etwa ½%. Alle Stoffe zusammen pflegen etwa 6 % der vergorenen Zuckermenge zu entsprechen. Ähnliche Verhältnisse herrschen nach EMMERLING bei der Schimmelpilzgärung.

PASTEUR dampfte zum Nachweise von Glycerin und Bernsteinsäure die Gärflüssigkeit behutsam ein und extrahierte den Rückstand mit Ätheralkohol. Aus dem Extrakt läßt sich die Bernsteinsäure durch Herstellung ihres Kalksalzes gewinnen. Durch nochmalige Extraktion mit Ätheralkohol erhält man das Glycerin. Von den bisher zur Glycerinbestimmung in Gärflüssigkeiten angewendeten Methoden befriedigt keine ganz (**1**). Da nach BUCHNER (**2**) auch bei der „zellfreien Gärung" nicht wenig Glycerin gebildet wird, so muß doch wohl wenigstens teilweise eine nähere Beziehung der Glycerinbildung zum Gärungsmechanismus angenommen werden. Bei langsamer Gärung und niederer Temperatur (**3**), ferner bei wenig Alkohol erzeugenden Hefen (**4**) fand man mehr Glycerin. Zusatz von Nährstoffen fördert die Glycerinbildung. Nach SEIFERT und REISCH (**5**) ist bei Weinhefe zur Zeit der intensivsten Gärung und Zellvermehrung auch die Glycerinbildung am stärksten.

Für die Bestimmung der von PASTEUR (**6**) gleichfalls 1858 als Gärungsprodukt aufgefundenen Bernsteinsäure hat man neuerdings verbesserte Methoden angegeben (**7**). Sehr viel Bernsteinsäure entsteht nach GOUPIL (**8**) bei der durch Mucor („Amylomyces") Rouxii bedingten Gärung, wo zu Beginn der Gärung über 25%, am Ende 6% des verbrauchten Zuckers an Bernsteinsäure vorhanden ist. Bernsteinsäure entsteht nach BUCHNER (**2**) und EHRLICH (**9**) bei der zellfreien Gärung nicht, und muß somit einen anderen Ursprung haben als das Glycerin. Die Forschungen EHRLICHS haben gezeigt, daß die Muttersubstanz der Bernsteinsäure ein Spaltungsprodukt der Hefeeiweißkörper, die Glutaminsäure ist, welche sich wahrscheinlich auf dem Wege über Oxyglutarsäure, Aldehydbernsteinsäure in Bernsteinsäure umwandelt:

Glutaminsäure $COOH \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow$
Oxyglutarsäure $COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $NH_3 \rightarrow$
Bernsteinsäurealdehyd $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$ und Ameisensäure $H \cdot COOH$
Bernsteinsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Es ist mehrfach schon früher gezeigt worden, daß die Hefen selbst und nicht anderweitig eingedrungene Mikroben die Produzenten der Bernsteinsäure sind.

Von weitergehendem Interesse ist sodann die Bildung von Acetaldehyd bei der Alkoholgärung, die zuerst durch SCHÜTZENBERGER (**10**) beobachtet und sodann durch ROESER, KRUIS und RAYMAN sowie TRILLAT (**11**) näher

---

1) Z. B. O. FRIEDEBERG, Chem. Zentr. (1890), *I*, 838. NICLOUX, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 455 (1897). — **2**) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *39*, 3201 (1906). — **3**) THYLMANN u. HILGER, Arch. Hyg., *8*, 451 (1889). — **4**) R. STOPPEL, Ztsch. f. Botan. (1912), p. 625. — **5**) SEIFERT u. REISCH, Zentr. Bakt. II, *12*, 574 (1904). R. REISCH, Ebenda, *18*, 396 (1907). — **6**) L. PASTEUR, Compt. rend., *46*, 179 (1858). — **7**) RAU, Arch. Hyg., *14*, 225 (1892). LABORDE u. MOREAU, Ann. Inst. Pasteur, *13*, 657 (1899). R. KUNZ, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *12*, 641 (1906). — **8**) R. GOUPIL, Compt. rend., *153*, 1172 (1911). — **9**) F. EHRLICH, Biochem. Ztsch., *18*, 391 (1909). — **10**) P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend., *88*, 595 (1879). — **11**) ROESER, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 41 (1893). KRUIS u. RAYMAN, Zentr. Bakt. II, *1*, 637 (1895). A. TRILLAT u. SAUTON, Compt. rend., *146*, 645, 996 (1908); *147*, 77 (1908); Ann. Inst. Pasteur, *24*, 302, 310 (1910). E. KAYSER u. DEMOLON, Ebenda, *146*, 783; *148*, 103 (1909); *149*, 152 (1909); Ann. sci. agron. (3), *2*, 161 (1909).

studiert worden ist. Da TRILLAT sowie KAYSER und DEMOLON ebenso wie frühere Autoren bei ausgiebiger Lüftung reichlichere Bildung des Aldehyds sahen, so schien die Meinung begründet, daß der Acetaldehyd sekundär durch Oxydation des Äthylalkohols entstände. In neuester Zeit ist man jedoch aus manchen Gründen anderer Ansicht geworden. Von besonderer Wichtigkeit war der Befund von KOSTYTSCHEW (**1**), daß Hinzufügen von Zinkchlorid (wahrscheinlich durch Polymerisation) eine starke Anhäufung von Acetaldehyd im Gärungssubstrat herbeiführt, was man durch die Oxydationshypothese nicht erklären kann. Es ist leicht möglich, daß der Acetaldehyd zu den Intermediärprodukten das Gärungsprozesses zählt, zumal er durch fermentative Spaltung aus Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ neben CO_2 entstehen könnte, und der Brenztraubensäurealdehyd $CH_3 \cdot CO \cdot COH$, wie noch auszuführen sein wird, vielleicht tatsächlich mit dem Gärungsvorgange in naher Beziehung steht. Von einschlägigem Interesse sind sodann die Versuche von ASHDOWN und HEWITT (**2**), welche fanden, daß sich besonders dann eine reichliche Bildung von Acetaldehyd durch Hefe erreichen läßt, wenn man außer Zucker als Stickstoffquelle Alanin: $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$ darreicht. Dazu kommt noch, daß von EMBDEN (**3**) nachgewiesen worden ist, daß im Tierkörper aus Acetaldehyd Alkohol gebildet wird. Auch bei der Gärung durch Soorpilz ist durch LINOSSIER und ROUX die Bildung von ziemlich viel Acetaldehyd beobachtet worden. In analytischer Hinsicht ist zu bemerken, daß Acetaldehyd im Gegensatz zu Formaldehyd nur eine vorübergehende Rötung mit dem Fuchsinreagens liefert (**4**). Aceton ist als Gärungsprodukt nicht gefunden.

Weiter haben wir der Bildung flüchtiger Fettsäuren durch gärende Hefe zu gedenken, von denen man Ameisensäure und Essigsäure schon längere Zeit als Gärungsprodukte kennt (**5**). Die Menge der flüchtigen Säuren steht zur Alkoholmenge in keinem bestimmten Verhältnis (**6**). Die Ameisensäurebildung ist jüngst durch ausführliche Untersuchungen von FRANZEN und STEPPUHN (**7**) näher aufgeklärt worden; diese Forscher sehen sich zu der Annahme genötigt, daß die Ameisensäure nur als Intermediärprodukt der Alkoholbildung gedeutet werden könne. Die Bildung von Formaldehyd ist von LEBEDEW (**8**) für die zellfreie Gärung, allerdings nur auf Grund von Farbenreaktionen, behauptet worden. Daß Essigsäure leicht aus dem gebildeten Acetaldehyd sekundär entstehen kann, ist verständlich. Da bei der zellfreien Gärung ebenfalls stets kleine Mengen von Essigsäure zu beobachten sind, 0,01—0,33%, so dachten BUCHNER und MEISENHEIMER (**9**) an die Möglichkeit, daß ein besonderes, aus Glucose Essigsäure bildendes Enzym im Spiele sei, die Glucacetase. Doch sind die beigebrachten Gründe keine zwingenden. Von CHAPMAN (**10**) wurde ferner Äthylacetat als Gärungs-

---

1) S. KOSTYTSCHEW, Ber. Chem. Ges., *45*, 1289 (1912); Ztsch. physiol. Chem., *79*, 130 (1912); *83*, 93 (1913). — **2**) O. E. ASHDOWN u. HEWITT, Journ. Chem. Soc., *97*, 1636 (1910). — **3**) G. EMBDEN u. BALDES, Biochem. Ztsch., *45*, 157 (1912). — **4**) G. DENIGÈS, Compt. rend., *150*, 529 (1910). Vgl. auch PRINGSHEIM, Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 1 (1909). — **5**) KHOUDABACHIAN, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 600 (1892). Ameisensäure: P. THOMAS, Compt. rend., *136*, 1015 (1903). Essigsäure: MAUMENÉ, Ebenda, *57*, 398 (1863). P. REISCH, Zentr. Bakt. II, *14*, 572 (1905). R. MEISSNER, Ztsch. Gär.physiol., *2*, 129 (1913). — **6**) R. STOPPEL, Ztsch. f. Botan. (1912), p. 625. BIOURGE, La Cellule, *11*, I (1896). — **7**) H. FRANZEN u. O. STEPPUHN, Ztsch. physiol. Chem., 77, 129; *78*, 164; *80*, 274 (1912); Ber. Chem. Ges., *44*, 2915 (1910). — **8**) A. LEBEDEW, Biochem. Ztsch., *10*, 454 (1908). — **9**) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *38*, 622 (1905). — **10**) CHAPMAN, Koch Jahresber. (1897), p. 101; Chem. Zentr. (1898), *I*, 72.

produkt vorgefunden; nach KAYSER (**1**) sollen gewisse, auf Früchten Schleier bildende Hefen besonders viel Essigsäureäthylester formieren.

Von höheren Alkoholen kennt man aus Gärungsflüssigkeiten Propylalkohol, Isoamylalkohol und Hexylalkohol. Ferner fand HENNINGER (**2**) Isobutylenglykol $CH_2OH \cdot C(CH_3)_2OH$ unter den Gärungsprodukten, und Acetylmethylcarbinol $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$ hat BROWNE (**3**) in fermentiertem Zuckerrohrsirup konstatiert. Endlich werden Spuren von Acetal gebildet: $CH_3 \cdot CH \cdot (OC_2H_5)_2$. Nach LINDET (**4**) erfolgt die Bildung der höheren Alkohole besonders erst nach Schluß der Hauptgärung. Besonderes Interesse beansprucht die Bildung des Gärungsamylalkohols, dessen Ursprung zu verschiedenen Malen auf Bacterien zurückgeführt worden ist (**5**), welcher jedoch sicher durch die Hefe selbst entsteht (**6**). Wir wissen jedoch derzeit auch, daß die Fuselölbildung durch Hefe nichts mit dem Gärungszerfall des Zuckers selbst zu tun hat. Es ist EHRLICH (**7**) der Nachweis gelungen, daß die Fuselölbildung gewiß mit dem aus den Eiweißspaltungsvorgängen stammenden Leucin oder der l-α-Amino-Iso-Capronsäure im Zusammenhange steht, aus der es durch Kohlensäureabspaltung hervorgeht:

$$ {CH_3 \atop CH_3}\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + H_2O = {CH_3 \atop CH_3}\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + CO_2 + NH_3 $$

Bei künstlicher Zufuhr von Leucin läßt sich die Amylalkoholbildung der Hefe denn auch entsprechend steigern. Ferner gelingt es durch Verfütterung von Isoleucin an Hefe in ganz analoger Weise den sonst nicht gebildeten normalen d-Amylalkohol darzustellen, wo der Prozeß offenbar durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$ {CH_3 \atop C_2H_5}\!>CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + H_2O = {CH_3 \atop C_2H_5}\!>CH \cdot CH_2OH + CO_2 + NH_3. $$

Mit dieser Theorie steht im Einklange, daß es bei anderen Aminosäuren gleichfalls gelingt die Abspaltung von CO_2 durch Hefe zu erreichen, so daß man aus Tyrosin $(4)OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$ den p-Oxyphenyläthylalkohol $(4)OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ auf dem genannten biologischen Wege darstellen konnte (**8**). Eine Reaktion des Amylalkohols ist die blauviolette Färbung mit einem Gemisch von α-Naphthol, p-Phenylendiamin und Natriumcarbonat (**9**). Abgetötete Hefe ist im Einklange mit der Theorie von EHRLICH über die Fuselölentstehung bei der Gärung nicht imstande, mehr als Spuren von Iso-Amylalkohol zu erzeugen (**10**). Den gleichen Ursprung wie das Fuselöl dürfte auch das von STOEHR (**11**) bei Hefegärung nachgewiesene Pyrazin und 2,5-Dimethylpyrazin haben, welche aus Glykokoll resp. Alanin entstehen können über die Aldehyde dieser Aminosäuren (**12**). Pyrazin ist

---

1) E. KAYSER, Compt. rend., *155*, 185 (1912). — **2**) HENNINGER u. SANSON, Ebenda, *106*, 208 (1888); *95*, 94 (1882). — **3**) C. A. BROWNE jun., Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 453 (1906). — **4**) L. LINDET, Compt. rend., *107*, 182 (1888); *112*, 102 (1891). — **5**) GENTIL, Monit. sci., *11*, 568 (1897). H. PRINGSHEIM, Biochem. Ztsch., *10*, 490 (1908); *16*, 243 (1909). — **6**) B. RAYMAN u. KRUIS, Chem. Zentr. (1904), *I*, 736. — **7**) F. EHRLICH, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr. (1905), p. 539; Biochem. Ztsch., *2*, 52 (1906); Ber. Chem. Ges., *40*, 1027 (1907). EFFRONT, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *23*, 393 (1905). — **8**) F. EHRLICH, Jahrb. Versuchsanst. Brau. Berlin, *10*, 515 (1907). — **9**) H. v. WYSS HERZFELD, Ztsch. physiol. Chem., *64*, 479 (1910). — **10**) H. PRINGSHEIM, Ber. Chem. Ges., *39*, 3713 (1906). EHRLICH, Ebenda, p. 4072. — **11**) C. STOEHR, Journ. prakt. Chem., *54*, 481 (1897). — **12**) T. KIKKOJI u. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *20*, 466 (1909).

$$N\begin{matrix} \diagup CH = CH \diagdown \\ \longrightarrow \\ \diagdown CH = CH \diagup \end{matrix}N$$

Manche Hefen zeichnen sich durch besonders reichliche Bildung von Fettsäureestern aus und werden nach diesen Riechstoffen als Fruchtätherhefen bezeichnet. Dahin zählen u. a. Formen der Willia anomala und Mycoderma-Arten. Önanthäther wurde von ORDONNEAU (1) beobachtet.

Über die Bildung von Furfurol bei der Gärung haben KRUIS und RAYMAN (2) Mitteilungen gemacht. Andererseits wird von LINTNER (3) berichtet, daß Hefe imstande ist, anwesendes Furfurol zu Furylalkohol zu reduzieren. Die von POZZI-ESCOT (4) studierte Schwefelwasserstoffbildung durch gärende Hefe hängt nicht mit der Alkoholbildung zusammen. Daß unter Umständen kleine Mengen von Mercaptan entstehen, ist bei der gleichzeitigen Gegenwart von SH_2 und Alkohol nicht zu verwundern (5).

Die von TAVERNE (6) beobachtete sehr geringe Menge von Palmitinsäure ist natürlich auf das Fett zugrunde gegangener Hefezellen zu beziehen. Ebenso dürften die von PASTEUR erwähnten geringen Reste bisher noch nicht untersuchter stickstoffhältiger Substanzen unter den Gärprodukten nichts direkt mit der Gärung zu tun haben.

Die wechselvolle Geschichte der Kenntnis von der Alkoholgärung hat ihre ausführliche Darstellung so oft in trefflichen Schriften erfahren, daß hier nur kurz darauf verwiesen sein mag, wie durch die Studien von LAVOISIER, FOURCROY, GAY LUSSAC besonders der chemische Grundcharakter der Gärung aufgeklärt ward, wie sich später die Erkenntnis von der Pflanzennatur der Hefe, deren Zellen schon 1695 LEEUWENHOEK (7) wahrgenommen hatte, sowie von dem ursächlichen Zusammenhange der Gärung mit vitalen Prozessen der Hefepilze durchrang: in erster Linie angebahnt durch die Arbeiten von SCHWANN (8) 1837, CAGNIARD LATOUR (9) 1838; wie andererseits 1839 LIEBIG (10) den Versuch unternahm die Gärungsvorgänge molekularmechanisch zu erklären und in richtiger Vorahnung des Sachverhaltes MITSCHERLICH (11) Kontaktreaktionen an unbelebten Stoffen mit der Gärung verglich. Es ist dann bekannt, wie weiter in erster Reihe die Arbeiten PASTEURS unsere Kenntnisse von dem Lebensprozesse der Alkoholgärungspilze mächtig gefördert haben, während bis in die neueste Zeit die chemische Auffassung keine wesentlichen Fortschritte machte, bis es 1896 E. BUCHNER (12)

1) CH. ORDONNEAU, Bull. Soc. Chim., *45*, 332 (1886). Bedingungen der Fruchtätherbildung: BOKORNY, Chem.-Ztg., *28*, Nr. 24 (1904). — 2) KRUIS u. RAYMAN, Zentr. Bakt. II, *1*, 637 (1895). — 3) C. J. LINTNER, Ztsch. ges. Brauwes., *33*, 361 (1910). LINTNER u. H. J. v. LIEBIG, Ztsch. physiol. Chem., *72*, 449 (1911). — 4) E. POZZI-ESCOT, Bull. Soc. Chim. (3), *27*, 692 (1902). — 5) L. MATHIEU, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *28*, 971 (1911). — 6) H. J. TAVERNE, Chem. Zentr. (1897), *II*, 48. — 7) LEEUWENHOEK, Arcana naturae (1695). — 8) TH. SCHWANN, Pogg. Ann., *41*, 184 (1837). — 9) CAGNIARD LATOUR, Compt. rend., *7*, 227 (1838); Ann. de Chim. et Phys. (2), *68*, 206 (1838); ferner QUEVENNE, Journ. Pharm. et Chim., *24*, 265, 329 (1838); DÖPPING u. STRUVE, Journ. prakt. Chem., *41*, 255, stellten noch 1847 die Hefebildung als sekundären Vorgang hin. Die Möglichkeit, keimdichten Abschluß durch Baumwollpfröpfe zu erzielen, zeigten 1854 H. SCHRÖDER u. TH. v. DUSCH, Lieb. Ann., *89*, 232. — 10) J. LIEBIG, Journ. prakt. Chem., *18*, 129 (1839). — 11) E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann., *59*, 94 (1843); Lieb. Ann., *48*, 193 (1843); *44*, 186 (1842). Vgl. auch die interessanten Bemerkungen von BERZELIUS in dessen Jahresber., *22*, 480 (1843). — 12) E. BUCHNER, Ber. Chem. Ges., *30*, 117, 1110 (1897); *31*, 568 (1898). Die Zymasegärung (1903), Woch.schr. f. Brauerei, *21*, 507 (1904). M. HAHN, München. med. Woch.schr. (1908), p. 515. H. FISCHER, Naturwiss. Rdsch., *23*, 313 (1908). R. RAPP, Lafars Handb., *4*, 346.

gelang durch die Herstellung eines haltbaren zellfreien Preßsaftes aus Hefe und durch den Beweis, daß die Wirkung auf Zucker auch im Preßsafte erhalten bleibt, die experimentellen Grundlagen zum exakten biochemischen Studium dieses Spaltungsprozesses und seiner Katalyse zu liefern.

Die früheren Bemühungen verschiedener Forscher hatten nur zu zweifelhaften Ergebnissen geführt. So hatte LÜDERSDORFF (1) schon 1846 berichtet, daß Hefe beim Zerreiben ihre Wirksamkeit verliert, offenbar infolge unzweckmäßiger Behandlung des Hefebreies, während MANASSEIN (2) im Gegenteile zerriebene Hefe, wohl infolge unzureichender Zerreibungsvorrichtungen noch wirksam fand. DÖBEREINER (3) sah Hefe durch Alkoholbehandlung unwirksam werden, während es GUNNING (4) angeblich gelang, mittels Glycerinextraktion unwirksam gemachte Hefe durch Wiederhinzufügen des Glycerinextraktes neuerlich wirksam zu machen. Der Befund von SCHUNCK (5), daß auch das Krappferment „Erythrozym" Zucker in CO_2 und Alkohol spaltet, ist offenbar auf Mikroben zurückzuführen.

Die bekannte Methode BUCHNERS zur Gewinnung von Hefepreßsaft besteht darin, daß gewaschene und trocken gepreßte Bierhefe mit Quarzsand und Kieselgur zu einem Teige verrieben wird, und die durch Zerreißen der Zellen feucht gewordene Masse unter dem Drucke einer hydraulischen Presse ausgepreßt wird, wodurch man aus 1 kg Hefe etwa 450 ccm eines gelben nach Hefe riechenden gut wirksamen Preßsaftes erhalten kann. Dieser Hefesaft versetzt 20%ige Rohrzuckerlösung rasch in Gärung, wobei annähernd gleiche Mengen von Kohlensäure und Alkohol entstehen (6). Er läßt sich ohne Verlust seiner Wirksamkeit durch Chamberlandkerzen hindurchpressen (7). Hinzufügen von Toluol oder Chloroform beeinträchtigt seine Gärwirkung nicht (8), hingegen wird die letztere durch Erhitzen rasch vernichtet. Man kann den Preßsaft im Vakuum eintrocknen, ohne daß die Gärwirkung verloren geht (9), und auch mit Alkohol fällen, wodurch der wirksame Stoff im Niederschlage erhalten wird (10). Alle diese Gründe haben BUCHNER bewogen, die Existenz eines den Zucker in Kohlensäure und Alkohol spaltenden Enzyms, der Zymase, anzunehmen, eine Auffassung, die wir jetzt zu den gesicherten Grundlagen der Gärungstheorie zählen dürfen. Auf die anfangs von verschiedenen Forschern geäußerten Bedenken gegen die Enzymnatur der Zymase brauchen wir heute nicht näher einzugehen, und die eine Zeitlang erörterte Hypothese, ob nicht die Zymase überlebendes Zellplasma sei, gehört wohl bereits der Geschichte des Gärungsproblems an. Von historischem Interesse für die Enzymtheorie der Alkoholgärung sind die älteren Angaben von DUCLAUX (11), wonach Glucose im Sonnenlicht bei Gegenwart von Alkali langsam zu Kohlensäure und Alkohol gespalten wird, sowie die Versuche von TRAUBE (12) über Platin-

1) W. LÜDERSDORFF, Pogg. Ann., *67*, 408 (1846). — 2) M. v. MANASSEIN, Mikroskop. Untersuch. v. Wiesner (1872), p. 126; Ber. Chem. Ges., *30*, 3061 (1897). M. HERZOG, Hofmeisters Beitr., *2*, 102 (1902). — 3) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., *12*, 229 (1814). — 4) GUNNING, Just Botan. Jahresber. (1873), p. 136. — 5) E. SCHUNCK, Lieb. Ann., *81*, 336 (1852); Ber. Chem. Ges., *31*, 309 (1898). — 6) BUCHNER u. R. RAPP, Ber. Chem. Ges., *31*, 1084 (1898). — 7) Ebenda, *30*, 2668 (1897). — 8) BUCHNER, Sitz.ber. Morpholog. Ges. München (1897), p. 33. — 9) BUCHNER, Ber. Chem. Ges., *30*, 1110 (1897); *31*, 1531 (1898); *32*, 127 (1899); *34*, 1523 (1900). — 10) BUCHNER, Ebenda, *30*, 1110 (1897). ALBERT u. BUCHNER, Woch.schr. f. Brauerei (1900), p. 49. — 11) DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 751 (1893). — 12) M. TRAUBE, Ber. Chem. Ges., *7*, 115, 886 (1874).

katalyse des Zuckers bei höherer Temperatur. Der letztgenannte Forscher hat sich bereits 1874 bestimmt dahin geäußert, daß die Alkoholgärung enzymatischer Natur sei, und auch DUCLAUX berichtet, daß CL. BERNARD ähnliche Anschauungen gehegt habe (1).

Die Zymase gehört nach ihrem ganzen Verhalten zu jenen Enzymen, welche ihre Wirksamkeit innerhalb der Zelle an den bereits aufgenommenen Stoffen entfalten, und die wir allgemein als Endoenzyme bezeichnen (2). Die Zuckervergärung ist demnach ein intracellulärer Vorgang, und spielt sich nicht, wie einst NÄGELI (3) annahm, zum größeren Teile außerhalb der Zellen ab. Die Umtaufung der Zymase in Alkoholase, wie sie BUCHNER und seine Mitarbeiter aus dem Grunde, weil immer mehr die komplexe Natur des Enzyms wahrscheinlich wurde, vorgenommen haben, wollen wir hier nicht mitbefolgen, da dieser Name der herkömmlichen Nomenklatur der Enzyme widerspricht.

BUCHNER und ALBERT (4) haben im weiteren gezeigt, daß man gärkräftige Hefe durch Behandlung mit Ätheralkohol oder besser noch mit Aceton sicher töten kann, ohne daß die Zymase der Zellen ihre Wirksamkeit einbüßt. Die jetzt im Handel erhältliche Acetondauerhefe ist als „Zymin" oder „Hefanol" zu einem wichtigen Behelf bei der Erforschung der Alkoholgärung geworden. Übrigens behält auch getrocknete Hefe ihr Gärvermögen noch wochenlang (5) bei. Einen weiteren Fortschritt erzielte in dieser Richtung LEBEDEW (6), dessen Verfahren einen so wirksamen Macerationssaft aus Hefe zu gewinnen gestattet, daß man in vielen Fällen auf das umständliche und kostspielige Preßverfahren verzichten kann. LEBEDEW trocknet Hefe nach vorherigem guten Auspressen bei 25—30° in dünner Schichte auf Filtrierpapier. Dieser Vorgang soll in 2 Tagen völlig beendet sein. Dann maceriert man die Hefe 2 Stunden bei 35° oder 6 Stunden bei 25° mit Wasser und filtriert durch ein gewöhnliches Papierfilter. Der Saft ist so aktiv, daß Zuckerlösung damit versetzt sofort zu gären beginnt. Durch Filtrieren durch ein Ultrafilter verliert aber der Saft seine Wirksamkeit und auch der Rückstand ist nur von sehr geringer Aktivität (7).

Der BUCHNERsche Preßsaft enthält außer der Zymase eine sehr wirksame Endotryptase, welche durch die Prozesse der Selbstverdauung das Alkohol bildende Ferment beim Stehen des Präparates bei Zimmertemperatur rasch zerstört. Durch Hinzufügen von Blutfibrin läßt sich nach BUCHNER (8) durch Adsorption das proteolytische Enzym aus der Lösung entfernen. Die gleichzeitig anwesende Maltase konnte jedoch bisher von der Zymase nicht abgetrennt werden. Die Zymase selbst läßt sich nach MICHAELIS (9) weder durch elektronegative noch durch positive Adsorbentien adsorbieren. Außer den erwähnten Enzymen enthält der Preßsaft

---

1) DUCLAUX, Microbiologie, *1*, 26. — 2) M. HAHN, Ztsch. Biol., *40*, 172 (1900). — 3) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 48; Ztsch. Biolog., *48* (1882). — 4) ALBERT, Ber. Chem. Ges., *33*, 3775 (1900); Zentr. Bakt. II, *7*, 737 (1901). ALBERT u. BUCHNER, Ber. Chem. Ges., *35*, 2376 (1902). A. RICHTER, Bull. Ac. Petersburg (1911), p. 813. Acetondauerpräparate aus Mucor und Aspergillus: S. KOSTYTSCHEW, Zentr. Bakt. II, *13*, 490 (1904). — 5) BOKORNY, Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. (1901), p. 54. — 6) A. LEBEDEW, Compt. rend., *152*, 49 (1911); Ann. Inst. Pasteur, *25*, 68 (1912); *26*, Nr. 1; Ztsch. physiol. Chem., *73*, 447 (1911); Ztsch. Gär physiol., *2*, 104 (1912). E. KAYSER, Compt. rend., *152*, 975 (1911). H. VAN LAER, Zentr. Bakt., *35*, 23 (1912). — 7) A. v. LEBEDEW, Biochem. Ztsch., *20*, 114 (1909). — 8) E. BUCHNER u. R. HOFFMANN, Ebenda, *4*, 215 (1907). — 9) L. MICHAELIS u. RONA, Ebenda, *15*, 217 (1909).

noch eine ganze Reihe anderer, unter denen Invertin, Peroxydase, Glykogenase sich befinden (1).

So wie die Hefe, so vermag die Zymase im Preßsaft, Macerationssaft und in Dauerhefe nur die vier Hexosen: Glucose, Mannose, Fructose und Galactose in Alkohol und CO_2 zu spalten. Die Konzentration spielt bei Fermentgärung keine große Rolle, und es ist Buchner gelungen, noch 60-, ja 100%ige Zuckerlösungen durch Preßsaft zu vergären. Glucose und Fructose verschwinden etwa gleich schnell, die Galactose jedoch wird viel langsamer umgesetzt. Deswegen muß man aber noch nicht eine besondere Zymase für die Galactose leicht vergärenden Milchzuckerhefen annehmen, wie es Mazé (2) getan hat, weil auch Hilfsstoffe bei der leichteren Vergärung der Galactose eine Rolle spielen können. Geringe Konzentrationen von OH'-Ionen fördern die Zymasewirkung. Neutralsalze zu 1—2% drücken die Gärung herab. Am schnellsten setzt die Preßsaftwirkung bei 28—30° ein, bleibt aber durch 8 Tage dann fast konstant. Die absolut größte Gärwirkung erzielt man bei 12—14°, wo die Wirkung 7 Tage stetig wächst und dann ein höheres Maximum erreicht als bei Anwendung höherer Temperaturen. Oberhalb 30° wird die Wirkung geringer und erreicht keine höheren Werte als die Gärung bei 5—7°, welche bis zum 10. Tage stetig steigt. Bei diesen Versuchen stört die Endotryptase nicht so stark, wie ohne Gegenwart von Zucker, weshalb man hier vorteilhaft mit größeren Rohrzuckerkonzentrationen arbeitet.

Zymase wirkt auch noch in starker Glycerinlösung. Hemmend sind jedoch nach Buchner und nach Wroblewski Blausäure, Sublimat, Ammoniumfluorid, Metarsenit und Natriumazoimid. Bokorny (3) fand 0,5%ige H_2SO_4 für Zymase tödlich. Die Giftigkeitsgrenze von Alkohol wurde für Zymase mit 15% bestimmt, liegt also etwas höher als für die lebende Hefe. Natriumarsenit schädigt, doch kann man durch reichlichen Glucose-, noch besser Saccharosezusatz diese Wirkung (wahrscheinlich durch Komplexbildung) eliminieren. Meisenheimer sah, daß noch der bis auf das 25fache verdünnte Preßsaft eine erhebliche Wirkung entfaltet (4).

Harden und Young (5) haben 1904 zuerst nachgewiesen, daß es sich in der Zymasegärung um einen zusammengesetzten Vorgang handelt. Der Hefesaft enthält kochbeständige Stoffe, die sich von der Zymase vollständig abtrennen lassen und die Zymasewirkung außerordentlich stark fördern. Es wird hier gewöhnlich von „Kofermenten" gesprochen, doch wird es besser sein, bloß von Aktivierung der Zymase zu reden. Die durch ein Martin-Gelatinefilter filtrierte Zymase ist nur minimal wirksam und kann durch Hinzufügen von Hefekochsaft, welcher gewöhnlich als Aktivator benützt wird, bis zur normalen Wirksamkeit gelangen. Viele Mißerfolge, das Gärungsenzym von der Zelle zu trennen, mögen dadurch veranlaßt gewesen sein, daß man es verabsäumte, die komplexe Natur des Gärungsenzyms in Betracht zu ziehen. So gelingt es selbst Glycerinextrakt aus frischer Hefe durch Hinzufügen von Koch-

---

1) A. Wroblewski, Ber. Chem. Ges., *31*, 3218 (1898); Journ. prakt. Chem., *64*, 1 (1901). Buchner, Zymasegärung, p. 76. Invertin: E. Buchner u. W. Antoni, Ztsch. physiol. Chem., *44*, 209 (1905). — 2) P. Mazé, Ann. Inst. Pasteur, *17*, 11 (1904). — 3) Th. Bokorny, Pflüg. Arch., *114*, 535 (1906). — 4) J. Meisenheimer, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 518 (1903). — 5) A. Harden u. Young, Journ. of Physiol. (1904), p. 32; Proceed. Roy. Soc., *77*, B, 405 (1906); Woch.schr. f. Brauerei, *22*, 712 (1905).

saft zu aktivieren (1). BUCHNER und ANTONI (2) meinten anfänglich, diese Tatsachen durch die günstige Wirkung von Alkaliphosphaten erklären zu können, doch ist nach den weiteren Arbeiten von HARDEN (3) löslichen Phosphaten nicht die Wirkung eigen, den inaktivierten Preßsaft wieder wirksam zu machen. Zugleich ergab sich die wichtige Beobachtung, daß zugesetzte Phosphate in der gärenden Flüssigkeit sich in der Weise verändern, daß der Phosphor nicht mehr durch Magnesiamischung oder Silbernitrat nachweisbar ist. HARDEN und YOUNG dachten alsbald an die Möglichkeit einer Veresterung der Phosphorsäure mit Glucose, was sich in der Tat voll bestätigt hat. Es lassen sich nach HARDEN (4) solche Glucosephosphorsäureester aus dem Preßsaft isolieren, und man kann auch nachweisen, daß im Preßsaft ein Enzym existiert, welches diesen Ester spaltet, und als Hexosenphosphatase bezeichnet wurde. Die Esterbildung erfolgt bei Anwendung von Glucose, Fructose und Mannose in gleicher Weise, und wird von HARDEN durch die Gleichung

$$2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,R'_2HPO_4 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O + C_6H_{10}O_4(PO_4R'_2)_2 + 2\,H_2O$$

ausgedrückt.

Fast gleichzeitig mit HARDEN kam IWANOFF (5) zu dem Ergebnis, daß bei der Gärung durch Zymin der größte Teil zugesetzten Phosphates in phospho-organische Bindung übergeführt wird, und hatte als die entstehende Verbindung Triosephosphorsäureester angesehen. EULER ist der Meinung, daß sowohl Triosemonophosphorsäureester entstehen könnte als auch Hexosediphosphorsäureester. Jedenfalls ergibt die Analyse auf sechs C-Atome zwei Phosphatreste (6). Die Hexosenphosphatase ließ sich in verschiedenen Enzympräparaten nachweisen (7). IWANOFF (l. c.) hat zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß die Esterifizierung der Phosphorsäure im Hefesaft durch ein synthetisch wirksames Ferment, eine „Synthease", bedingt sei. In der Tat kann man nach EULER und seinen Mitarbeitern durch Erhitzen den synthetisierenden Faktor vernichten, und EULER hat die wirksame Substanz mit dem Namen Phosphatese belegt. Die Phosphatese entfaltet ihre beste Wirkung bei schwach alkalischer Reaktion und ist von ziemlich geringer Stabilität (8). Man kann sie von der Zymase abtrennen. Mit der Erforschung der merkwürdigen Rolle, welche die Phosphorsäure bei der Gärung spielt, ist aber die Kofermentfrage nicht berührt, da man nach HARDEN nicht daran denken kann, daß die Glucosephosphorsäure etwa mit dem Koferment identisch ist. Nach BUCHNER und HAEHN (9) verliert der Kochsaft der Hefe seine Kofermentwirkung, wenn er 3 Tage mit 2,5 %

---

1) P. RINCKLEBEN, Chem.-Ztg., *35*, 1149 (1911). — 2) E. BUCHNER u. W. ANTONI, Ztsch. physiol. Chem., *46*, 136 (1905). — 3) A. HARDEN u. YOUNG, Proceed. Roy. Soc., *78*, B, 369 (1906); Proc. Chem. Soc., *21*, 189 (1905). — 4) HARDEN u. YOUNG, Proceed. Roy. Soc., *80*, B, 299 (1908); B, *81*, 336 (1909); *82*, 321 (1910); Biochem. Ztsch., *32*, 173 (1911). YOUNG, Proc. Roy. Soc., *81*, 528; Biochem. Ztsch., *32*, 177 (1911). HARDEN u. YOUNG, Zentr. Bakt. II, *26*, 178 (1910). — 5) L. IWANOFF, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 281 (1906); Zentr. Bakt. II, *24*, 1 (1909). — 6) H. EULER u. H. BÄCKSTRÖM, Ztsch. physiol. Chem., *77*, 394 (1912). Auch A. LEBEDEW, Ann. Inst. Pasteur, *25*, 847 (1911); Compt. rend., *153*, 136 (1911); Biochem. Ztsch., *20*, 114 (1909). — 7) V. J. HARDING, Proceed. Roy. Soc., *85*, B, 418 (1912). H. EULER u. FUNKE, Ztsch. physiol. Chem., *77*, 488 (1912). — 8) H. EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 13, 15 (1911). EULER u. OHLSÉN, Biochem. Ztsch., *37*, 133 (1911); *41*, 215 (1912). EULER u. JOHANSSON, Ztsch. physiol. Chem., *80*, 175 (1912). — 9) E. BUCHNER u. HAEHN, Biochem. Ztsch., *19*, 191 (1909).

Na_2CO_3 gestanden war. Das Koferment soll auch die Zymase vor dem Angriff der Endotryptase schützen (1). BUCHNER und KLATTE fanden, daß Lipasebehandlung das Koferment des Preßsaftes vernichtet, wonach man an Phosphatide als Aktivatoren denken könnte (2). Durch kolloidales $Fe(OH)_3$ wird das Koferment wahrscheinlich ausgefällt (3). Die optimale Kofermentkonzentration hat CLOWES (4) zu ermitteln gesucht. Für die Kofermentfrage dürfte es nicht ohne Bedeutung sein, daß Pankreaspulver Hefegärung stark fördert (5), sowie daß EULER (6) in nucleinsaurem Natron eine aktivierende Substanz auffand. Dem sog. „Bios", welches in der Gärungsliteratur eine Zeitlang eine gewisse Rolle spielte, scheint mir nichts anderes als eine unklare Erkenntnis von dem Vorhandensein von Koferment zugrunde zu liegen (7).

In allen Zymaseversuchen hat BUCHNER den sterilen Ablauf der Gärung durch Zusatz von Toluol erreicht, in dessen Gegenwart, ebenso wie in Gegenwart von Chloroform die Zymase gut wirksam ist. Dieses Verhalten steht im Gegensatze zu der raschen Aufhebung der Gärung lebender Hefe durch die erwähnten Narkotica. EULER und KULLBERG (8) haben sich bemüht, hierfür eine Erklärung in dem Zusammenhang mit dem lebenden Plasma zu finden, ohne zu einem befriedigenden Ergebnisse zu gelangen. Vielleicht sind Hemmungen durch Adsorption im Spiele, wenn die Zymase in den narkotisierten Zellen unwirksam wird.

Bei der Zymasegärung entstehen annähernd gleichviel Alkohol und CO_2 und es wird der vorhandene Zucker fast vollständig zersetzt. Nach BUCHNER und MEISENHEIMER (9) entsteht hierbei keine Bernsteinsäure, jedoch bemerkenswerter Weise nicht wenig Glycerin. Die Kinetik der Zymasereaktion ist in einer Reihe von Arbeiten behandelt worden, ohne daß es gelungen wäre die Sachlage einigermaßen aufzuklären. Bei lebender Hefe und bei Zymin besteht die Schwierigkeit, daß der Vorgang von dem Eindringen des Zuckers in die Zellen abhängig ist. ABERSON (10) untersuchte den Vorgang an lebender Hefe auf polarimetrischem Wege, allerdings ohne die Möglichkeit des Einflusses entstehender Zwischenprodukte in Rechnung zu ziehen und nahm an, daß die Formel $k = 1/t \cdot \ln (a + x)/(a - x)$ dem Vorgange entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit sei annähernd proportional der verwendeten Hefemenge, HERZOG (11) untersuchte die Gärung durch Zymin und fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise durch die Formel $k = 1/t \cdot \ln a/(a - x)$, weniger gut durch die Formel von HENRY (12) $k = {}^1/_2 t \cdot \ln (a + x)/(a - x)$ ausgedrückt werden kann. Die Reaktion ist jedenfalls keine unimolekulare und die ältere Annahme von O'SULLIVAN (13), daß die Vergärungsgeschwindigkeit der jeweils vorhandenen Zuckermenge proportional sei, wurde bisher nicht bestätigt gefunden. Auch für die

---

1) BUCHNER, l. c. Über Einfluß der Autodigestion ferner A. PETRUSCHEWSKY, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 251 (1906). — 2) BUCHNER u. FR. KLATTE, Biochem. Ztsch., *8*, 520 (1908). — 3) FR. RESENSCHECK, Ebenda, *15*, 1 (1908). — 4) G. H. CLOWES, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. New York, *6*, 44 (1909). — 5) E. VAHLEN, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 194 (1909). H. SCHMIDT, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *1*, 551 (1905). — 6) H. EULER u. BERGGREN, Ztsch. Gär.physiol., *1*, 203 (1912). — 7) A. AMAND, La Cellule, *21* (1904). M. IDE, Zentr. Bakt., *18*, 193 (1907). — 8) H. EULER u. S. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 96 (1911). — 9) BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges. (1906), p. 3203. — 10) J. H. ABERSON, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *22*, 78 (1903). — 11) R. O. HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 149 (1902). — 12) HENRI, Ztsch. physik. Chem., *39*, 194 (1901). — 13) O'SULLIVAN, Chem. Zentr. (1898), *II*, 454.

Gärung in BUCHNERschem Preßsaft ist die Annahme, daß wir es mit einer Reaktion erster Ordnung zu tun haben, bisher nicht zu begründen gewesen (1). Daß innerhalb weiter Grenzen die Reaktionsgeschwindigkeit der Enzymmenge proportional ist, kann man den Versuchen von SLATOR (2) entnehmen, welcher bei Gärung durch lebende Hefe den Kohlensäuredruck der vorhandenen Hefemenge proportional fand, jedoch nie proportional der vorhandenen Zuckerkonzentration, überhaupt (außer in sehr verdünnter Lösung) recht unabhängig von der Zuckerkonzentration.

Von großem physiologischen Interesse ist sodann die Wärmetönung der Gärungsreaktion. Dieselbe wurde bereits von DUBRUNFAUT und BERTHELOT gemessen (3), und der letztere Forscher stellt den Gewinn an freier Wärme bei der Alkoholgärung gleich $^1/_{15}$ der bei der vollständigen Verbrennung der gleichen Zuckermenge entwickelten Wärme. Nach BROWN (4) werden bei der Gärung von 1 g Maltose 119,2 Cal. frei. RUBNER (5) bestimmte die Gärungswärme von 1 g Saccharose mit 149,5 Cal. 1 Mol Glucose liefert nach den Berechnungen von BROWN bei der Alkoholgärung 67 Cal.

Zymase muß wohl überall angenommen werden, wo Zucker zu Alkohol und CO_2 zerfällt, und man hat in der Tat nicht nur bei den verschiedensten Pilzen wenigstens Acetondauerpräparate als Bestätigung dieser Erkenntnis dargestellt, sondern hat, wie weiter unten gezeigt werden soll, auch dafür Anhaltspunkte, daß bei Blütenpflanzen im anaeroben Leben Zymase und deren Tätigkeit eine wichtige Rolle spielt.

HERLITZKAS (6) Vermutung, daß die Zymasewirkung einem nucleohistonartigen Stoff zukommt, ist wohl nicht streng bewiesen, sondern es konnte in diesen Fällungen ganz wohl die Zymase einem an sich unwirksamen nucleinartigen Bestandteile anhaften.

Die Ausarbeitung einer wissenschaftlich gut begründeten chemischen Theorie der Alkoholgärung ist zurzeit in vollem Flusse begriffen, und es sind erfreulicherweise bereits einige Fragen so weit geprüft worden, daß man gewisse Möglichkeiten sicher ausschalten kann. Dies gilt besonders von der Frage, inwiefern Milchsäure als Zwischenprodukt der Gärung anzunehmen sei. Da Milchsäure bei Belichtung, insbesondere bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen in Alkohol und Kohlensäure zerfällt (7) und BUCHNER (8) kleine Milchsäuremengen wiederholt bei Hefegärung gebildet fand, so war die Annahme von Milchsäurebildung als Zwischenprodukt der Gärung besonders verlockend. Doch besteht nach den neueren Arbeiten von SLATOR (9) und von BUCHNER und MEISENHEIMER (10) kein Zweifel, daß zugesetzte Milchsäure durch gärende Hefe nicht im mindesten ver-

---

1) Vgl. H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *44*, 53 (1905); *73*, 85 (1911). — 2) A. SLATOR, Proceed. Chem. Soc., *21*, 304 (1905); Journ. Chem. Soc., *89*, 128 (1906). — 3) DUBRUNFAUT, Compt. rend., *42*, 945 (1856). BERTHELOT, Ebenda, *59*, 904 (1864). — 4) A. J. BROWN, Chem. Zentr. (1901), *I*, 1380; *II*, 139; Koch Jahresber., *12*, 126 (1901). Vgl. auch FITZ, Ann. Önol., *2*, 428. — 5) M. RUBNER, Arch. Hyg., *49*, 355 (1904). — 6) A. HERLITZKA, Zentr. Bakt. II (1904), p. 412; Zentr. Physiol. (1903), p. 669. — 7) DUCLAUX, Compt. rend., *103*, 881 (1886). EULER, Arkiv f. Kemi, *4*, Nr. 8 (1911). — 8) BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *37*, 417 (1904); *38*, 620 (1905). MAZÉ, Compt. rend., *138*, 1514 (1904); *134*, 241 (1902); Ann. Inst. Pasteur, *16*, 446 (1902). F. G. KOHL, Beihefte botan. Zentr., *15*, I, 115 (1910). — 9) A. SLATOR, Journ. Chem. Soc., *93*, 217 (1908); Ber. Chem. Ges., *40*, 123 (1907). — 10) BUCHNER u. MEISENHEIMER, Landw. Jahrb., *38*, Erg.-Bd. V, p. 265 (1909); Ztsch. allgem. österr. Apoth.-Ver. (1909), p. 595; Ber. Chem. Ges., *43*, 1773 (1910).

arbeitet wird, und somit Milchsäure selbst kein Gärungszwischenprodukt sein kann. Dieser Einwand berührt auch die von SCHADE (1) entwickelten Vorstellungen, in denen eine interessante Parallele mit einer zu Alkohol und CO_2 führenden chemischen Zuckerspaltung gezogen wurde. Es ist nämlich möglich durch Alkalieinwirkung Glucose in 2 Äqu. Milchsäure zu zerlegen und die Milchsäure durch Katalyse mit Rhodiummohr in Acetaldehyd und Ameisensäure zu spalten: $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + H \cdot COOH$. Wenn ein solcher Vorgang wirklich stattfindet, so kann es sich nicht um Milchsaure selbst, sondern um ein hypothetisches Vorstadium handeln, welches die analoge Spaltung erleidet. Die größere Bedeutung der von SCHADE entwickelten Anschauungen liegt in der Betonung, daß Acetaldehyd und Ameisensäure als Vorstadien der Bildung von Alkohol und CO_2 zu erwarten wären. Diese Vorstellung scheint sich in der Tat als fruchtbar zu erweisen. Jedenfalls hat sich bisher keine Tatsache ergeben, welche diese Vorstellung widerlegen könnte. So ist es gelungen, wie aus den Arbeiten von FRANZEN und STEPPUHN (2) zu ersehen ist, zu zeigen, daß bei der Hefegärung stets kleine Mengen von Ameisensäure entstehen und daß Hefe imstande ist, Ameisensäure zu verarbeiten. Wir wissen sodann schon lange, daß Acetaldehyd unter den Gärprodukten nie fehlt, und KOSTYTSCHEW (3) hat den wichtigen Nachweis geführt, daß man durch Hinzufügen kleiner Mengen von Zinkchlorid eine beträchtliche Anhäufung von Acetaldehyd erreichen kann, welche sich durch behinderte Weiterverarbeitung eines Intermediärproduktes ganz gut verstehen läßt. Auch kann Acetaldehyd nach EMBDEN (4) im Tierkörper in Alkohol übergehen. Der Umsatz von Acetaldehyd und Ameisensäure in die Gärungsendprodukte kann nur in der Weise erfolgen, daß die Ameisensäure in CO_2 und H_2 zerfällt und der H_2 in statu nascendi den Acetaldehyd zu Alkohol reduziert. Daß bei der Alkoholgärung Reduktionswirkungen entfaltet werden, ist aber durch mehrere Tatsachen schon gezeigt worden. So hat GRÜSS (5) darauf aufmerksam gemacht, daß Schwefel zu SH_2 reduziert wird. PALLADIN (6) bewies die Reduktion von Natriumselenit, und auch Reduktion von Nitraten ist angegeben worden (7). Die genannten Forscher haben sich für die Annahme eines bei der Alkoholgärung mitwirkenden reduzierenden Enzyms, einer Reduktase, entschieden. Es wäre nun noch zu zeigen, ob bei der Alkoholbildung aus Acetaldehyd gleichfalls ein derartiges Enzym mitwirkt, wie es die von SCHADE zuerst entwickelten Ansichten verlangen würden. LEBEDEW (8) behauptet allerdings, daß die Reduktion des Aldehyds nur bei Abwesenheit, nicht aber bei Anwesenheit von Zucker vor sich gehe.

Wenn auch der Gedanke, daß Milchsäure als Zwischenprodukt der Gärung auftritt, aufzugeben ist, so ist es doch ungemein wahrscheinlich, daß vorerst ein Zerfall der Kohlenstoffkette der Glucose in zwei dreigliedrige

---

1) H. SCHADE, Ztsch. physik. Chem., *57*, 1 (1906); *60*, 510 (1907); Biochem. Ztsch., *7*, 299 (1908). BUCHNER, MEISENHEIMER u. SCHADE, Ber. Chem. Ges., *39*, 4217 (1906). G. BRUHNS, Zentr. Zuckerindustr., *20*, 395 (1912). — 2) H. FRANZEN u. STEPPUHN, Ber. Chem. Ges., *44*, 2915 (1910); Ztsch. physiol. Chem., *77*, 129 (1912). STEPPUHN u. SCHELLBACH, Ebenda, *80*, 274 (1912). — 3) S. KOSTYTSCHEW, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 130, 359 (1912); *83*, 93 (1913); Ber. Chem. Ges., *45*, 1289 (1912). — 4) G. EMBDEN u. BALDES, Biochem. Ztsch., *45*, 157 (1912). — 5) J. GRÜSS, Ber. Botan. Ges., *26a*, 191 (1908); *26*, 191 (1908). — 6) W. PALLADIN, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 81 (1908). — 7) G. PARIS u. MARSIGLIA, Staz. sper. agric. ital., *41*, 223 (1908). A. FERNBACH u. LANZENBERG, Compt. rend., *151*, 726 (1910). E. KAYSER, Ebenda, p. 816. — 8) A. v. LEBEDEW, Ber. Chem. Ges., *45*, 3267 (1912).

Teilstücke stattfindet. Dafür kann man vorbringen, daß Glycerin anscheinend bei jeder Gärung entsteht und kaum anders als aus Zucker hervorgehen kann; ferner daß sowohl das Dioxyaceton als der Glycerinaldehyd durch Hefe vergoren werden kann (**1**). Doch ist es bisher nicht gelungen, Dioxyaceton oder Glycerinaldehyd in den Gärungsflüssigkeiten nachzuweisen, und insbesondere die von BOYSEN-JENSEN (**2**) vertretene Ansicht, daß Zucker in 2 Äqu. Dioxyaceton zerfalle und aus dem Dioxyaceton direkt Alkohol und CO_2 entstehe, ist von mehreren Seiten wohl endgültig widerlegt worden (**3**). Als die hypothetische Substanz, welche in dem oben angeführten Schema des Gärungsvorganges an Stelle der nicht nachweisbaren und nicht in Betracht kommenden Milchsäure aus chemischen Gründen vor allem ins Auge zu fassen wäre, ist nach WOHL (**4**) das Methylglyoxal oder der Aldehyd der Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$ zu nennen. Glucose würde 1 Äqu. Glyoxal und 1 Äqu. Glycerinaldehyd zu liefern haben. Leider ist es bisher weder gelungen Glyoxal in Gärungsflüssigkeiten nachzuweisen (**5**), noch auch selbst zu zeigen, daß Glyoxal von Hefe verarbeitet wird. Die letztere Frage ist vielmehr wiederholt in negativem Sinne beantwortet worden (**6**). Würde Brenztraubensäure als Zwischenprodukt entstehen, so könnte man an einen direkten Zerfall derselben auf fermentativem Wege in CO_2 und $CH_3 \cdot COH$ durch das von NEUBERG in Hefe nachgewiesene Enzym Carboxylase denken, sowie an die sekundäre Entstehung von Alkohol aus dem Aldehyd durch enzymatische Reduktion. Daß die Zymase ein Fermentkomplex ist, machen auch andere Gründe wahrscheinlich.

Die Depolymerisierungshypothese von W. LÖB (**7**) nimmt gleichfalls die intermediäre Entstehung von Triosen an, an welche sich jedoch eine Spaltung in Glykolaldehyd und Formaldehyd anschließen soll, woraus Alkohol und CO_2 hervorgehen. Diese Theorie betont besonders die physiologische Parallele mit dem Polymerisierungsprozeß am Formaldehyd in der Kohlensäureassimilation. Im Wesen der Sache scheint mir jedoch diese Theorie sich nicht allzuweit von den oben referierten Ansichten zu entfernen. Die Ansicht von KUSSEROW (**8**), daß ein primärer Zerfall der Hexose in Hexit und Sauerstoff stattfinde, und der erstere bei der Gärung Alkohol, CO_2 und H_2 liefere, ist durch keinerlei Tatsachen gestützt.

Für die polarimetrische Kontrolle des Zuckergehaltes gärender Flüssigkeiten ist es notwendig zu beachten, daß auch nach vollständiger Umwand-

---

1) Für Dioxyaceton: BERTRAND, Ann. de Chim. et Phys., (8), *3*, 181 (1904). LEBEDEW, Ann. Inst. Pasteur, *25*, 847 (1911); Ber. Chem. Ges., *44*, 2932 (1910); *45*, 3256 (1912); Biochem. Ztsch., *46*, 483 (1912). BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *43*, 1773 (1910); *45*, 1633 (1912); Verhandl. Ges. Naturf. Salzburg (1909), II, *1*, 51. Glycerinaldehyd: BUCHNER, Ber. Chem. Ges., *43*, 1173 (1910). LEBEDEW, l. c. A. HARDEN u. YOUNG, Biochem. Ztsch., *40*, 458 (1912). Negative Ergebnisse nur bei SLATOR, Ber. Chem. Ges., *45*, 43 (1912). — **2**) P. BOYSEN-JENSEN, Ber. Botan. Ges., *26a*, 666 (1908). Diss. (Kopenhagen [Hagerup] 1910). — **3**) KARAUSCHANOW, Ber. Botan. Ges., *29*, 322 (1911). FR. CHICK, Biochem. Ztsch., *40*, 479 (1912). BUCHNER, Ber. Chem. Ges., *45*, 1635 (1912). H. EULER u. FODOR, Biochem. Ztsch., *36*, 401 (1911). — **4**) A. WOHL u. NEF, Lieb. Ann., *335*, 254, 279 (1904). WOHL, Ztsch. angewandt. Chem., *20*, 1169 (1907); Biochem. Ztsch., *5*, 45 (1907). A. FERNBACH, Woch.schr. f. Brauerei, *28*, 573 (1912). Darstellung: J. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *45*, 2635 (1912). Reaktionen: DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 11 (1909); Compt. rend., *148*, 172, 282, 422 (1909); vgl. auch ebenda, p. 570. — **5**) BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *43*, 1773 (1910). — **6**) BUCHNER, Ztsch. allgem. österr. Apoth.-Ver. (1909), p. 595 für Preßsaft; Ber. Chem. Ges., *39*, 3201 (1906) für Acetondauerhefe. 1. MAYER, Biochem. Ztsch., *2*, 435 (1907). — **7**) W. LÖB, Ztsch. f. Elektrochem., *13*, 511 (1907); Biochem. Ztsch., *29*, 311 (1910). — **8**) R. KUSSEROW, Zentr. Bakt., *26*, 184 (1910).

lung des gärungsfähigen Materials optisch aktive Stoffe verschiedener Art zurückbleiben (**1**).

Bezüglich des Einflusses der Sauerstoffzufuhr auf den Fortgang der Alkoholgärung durch Pilze, eine Frage, welche schon die älteren Physiologen, wie COLIN, SAUSSURE (**2**) und besonders PASTEUR (**3**) lebhaft interessierte, können wir uns angesichts der wohlbegründeten Enzymtheorie des Gärungsvorganges darauf beschränken, hervorzuheben, daß für den Gärungsmechanismus selbst die Sauerstoffzufuhr irrelevant sein muß, da ja die Zymase zu ihrer Tätigkeit oxydative Prozesse nicht braucht. Doch ist es natürlich eine andere Frage, ob nicht die Zymaseproduktion durch Lüftung des Substrates beeinflußt wird. Für die Hefe steht es durch vielfältige Untersuchungen fest, daß sie sowohl bei reichlichem Luftzutritte als auch bei vollkommenem Luftabschlusse kräftige Gärung hervorrufen kann. Ebenso wissen wir durch WEHMER, daß die Mucor-Arten bei ungehindertem Luftzutritt ansehnliche Alkoholmengen formieren. Die bekannte Theorie PASTEURS, wonach Alkoholgärung mit Sauerstoffmangel in genetischem Zusammenhange stehe, trifft also auf Hefe nicht beweisbar zu, ist aber bei anderen Pilzen, z. B. Aspergillus, Penicillium ohne weiteres experimentell beweisbar. Auch bei den höheren Pflanzen ist bekanntlich die Alkoholbildung nur bei sehr beschränkter oder sistierter Sauerstoffzufuhr nachzuweisen. Natürlich können auch bei Sauerstoffzufuhr Vorgänge bei der Zuckerspaltung mitspielen, welche, obwohl sie nicht mit Alkoholbildung verbunden sind, doch chemisch mit der Alkoholgärung nahe verwandt sind. Trotz der essentiellen Unabhängigkeit der Alkoholgärung von Sauerstoffzufuhr ist es a priori natürlich nicht ausgeschlossen, daß Lüftung irgendeinen durch sekundäre Einflüsse hervorgerufenen Effekt auf die Alkoholgärung entfaltet. In der Tat haben verschiedene Autoren in neuerer Zeit nachgewiesen, daß man durch reichliche Lüftung das Wachstum, die Zellvermehrung der Hefe, günstig beeinflussen könne, wodurch ein gewisses Plus in den entwickelten Gärungsprodukten sich ergibt. Solche Bedingungen werden in den Versuchen von NÄGELI, BROWN, KORFF, NATHAN und FUCHS (**4**) und anderen Autoren maßgebend gewesen sein. Wenn andere Forscher wieder, wie PEDERSEN, HANSEN, GILTAY und ABERSON, ferner CHUDJAKOW (**5**) zu dem Ergebnis kamen, daß bei Luftzutritt die Gärung gehemmt wird, so konnte dies an allerlei teilweise unbeachtet gebliebenen Versuchsbedingungen liegen. In dieser Hinsicht ist es lehrreich, daß in CHUDJAKOWS Versuchen das behufs Durchlüftung vorgenommene Schütteln wahrscheinlich die Ursache der beobachteten Hemmungseffekte gewesen ist (**6**). Wir werden uns angesichts dieser Sachlage

---

1) Vgl. C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *24*, 430 (1910). — **2**) COLIN, Ann. de Chim. et Phys. (2), *30*, 42 (1825). SAUSSURE, Journ. prakt. Chem., *24*, 47 (1841). — **3**) L. PASTEUR, Compt. rend., *52*, 1260 (1861); *102*, 1260; Études sur la bière, p. 229. — **4**) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 18. BÉCHAMP, Compt. rend., *88*, 430, 719 (1879). A. J. BROWN, Journ. Chem. Soc. (1892), *1*, 369. G. KORFF, Zentr. Bakt. II, *4*, 465 (1898). L. NATHAN u. FUCHS, Ztsch. ges. Brauwes., *29*, 226 (1906). — **5**) R. PEDERSEN, Med. Carlsberg Labor., *1*, 72 (1878). E. CHR. HANSEN, Ebenda, *2* (1881). E. GILTAY u. J. H. ABERSON, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 543 (1894). N. v. CHUDJAKOW, Landw. Jahrb., *23*, 391 (1894). — **6**) Vgl. R. RAPP, Ber. Chem. Ges., *29*, 1983 (1896). BUCHNER u. RAPP, Ztsch. Biol., *37*, 82 (1899). Dies fällt mit den Beobachtungen von HORVATH, Pflüg. Arch., *17*, 125 und RAY, Compt. rend., *123*, 907 (1896) über den hemmenden Einfluß von Erschütterungen zusammen. Stetige Bewegung der Flüssigkeit kann aber, wenn sie nicht zu stark ist, nach HANSEN, Med. Carlsberg, *1*, 271 und DELBRÜCK, Dingl. polytechn. Journ., *263*, 530 die Vermehrung der Hefe begünstigen.

nicht wundern, wenn wieder andere Autoren keinen ausgesprochenen Effekt der Luftzufuhr auf die Hefegärung konstatieren konnten (1). In Hefekulturen mit großer Oberfläche (erstarrter Zuckergelatine) läßt sich nach BUCHNER und RAPP die Gärtätigkeit durch Begünstigung der Sauerstoffatmung nicht erheblich herabdrücken, indem kaum $^1/_7$ des konsumierten Zuckers durch vollständige Oxydation zerstört wird. GILTAY und ABERSON fanden bei reichlicher Durchlüftung 75%, bei Luftabschluß 90% des dargereichten Zuckers vergoren. Die Hefe nützt demnach auch bei Luftzutritt den Sauerstoff nur sehr wenig aus und ist als ein der anaeroben Lebensweise hochgradig angepaßter Organismus zu betrachten.

Die Hemmung der Hefegärung durch Gifte hat schon das Interesse älterer Autoren erregt (2). LIEBIG hatte gefunden (3), daß man die Gärung durch Chloroform ziemlich schnell aufheben kann, und auch CL. BERNARD (4) sah vorübergehende Sistierung der Hefegärung durch Chloroform. DUCLAUX (5) fand die Wirkung von Chloroform bei frischer Hefe ungleich schwächer als bei alter erschöpfter Hefe. Jedenfalls ist aber auch nach neueren Erfahrungen die Chloroformwirkung auf lebende Hefe eine sehr starke, was um so bemerkenswerter ist, als die Zymase im Preßsaft nach DUCHACEK (6) durch Narkotica relativ wenig beeinflußt wird. Fraktionierte Fällung mit Aceton vermindert nach BUCHNER (7) die Wirkung von Preßsaft stark, was man nicht allein durch den Wegfall der Kofermentwirkung erklären kann.

Säuren wirken in geringer Konzentration entschieden fördernd auf die gärende Hefe, wobei man in der Praxis auch zu berücksichtigen hat, daß Bacterien in der Regel gegen Säure weniger resistent sind als Sproßpilze und so das Gedeihen der letzteren durch Beseitigung der Konkurrenz begünstigt wird. Wilde Brauereihefen werden, wie HANSEN (8) zeigte, durch Weinsäure gefördert, und manche Weinheferassen werden nach LAFAR (9) durch Essigsäure verschieden stark affiziert. Milchsäure setzt man in der Praxis der Spiritusbrennerei zu, um die Hefe im Kampfe mit den Bacterien wirksam zu unterstützen. Die fördernde Wirkung tritt nach HAYDUCK (10) bei 0,1—0,5% Milchsäure oder 0,02% H_2SO_4 hervor. Die Grenze der Gärung bei Anwesenheit von Säure haben ROSENBLATT und ROZENBAND (11) für eine größere Anzahl inorganischer und organischer Säuren bestimmt. Die Werte liegen fü je 1 Mol HCl bei einer Verdünnung auf 5 l, H_2SO_4 bei 10 l, für PO_4H_3 bei 3 Mol auf 1 l, HNO_3 bei 1 Mol auf 9 l, Oxalsäure bei 1 Mol auf 10 l, Essigsäure 1 Mol auf 2 l, Citronensäure 3 Mol auf 1 l usw. Bei höherer Saccharosekonzentration ist übrigens die Resistenz der Hefe gegen Säure eine höhere (12). Alkalien sind auf Hefen nach BOKORNY in ähnlichen Konzentrationsverhältnissen schädlich wirksam wie die Säuren; 0,5% NaOH ist binnen 24 Stunden schädlich, 0,1% noch nicht, wohl aber binnen 5 Tagen.

---

1) Z. B.: IWANOWSKY, Botan. Zentr., *58*, 344 (1894). BUCHNER u. RAPP in BUCHNER, Zymasegärung (1903), p. 350. — 2) Vgl. T. A. QUEVENNE, Journ. de Pharm. (1838), p. 265. R. WAGNER, Journ. prakt. Chem., *45*, 241 (1848). — 3) LIEBIG, Sitz.ber. München. Ak. (1869). — 4) CL. BERNARD, Leçons sur les phenom. de la vie, *I*, 276. — 5) DUCLAUX, Microbiologie, *II*, 491 (1900). — 6) DUCHACEK, Biochem. Ztsch., *18*, 211 (1909). — 7) BUCHNER u. DUCHACEK, Ebenda, *15*, 221 (1909). — 8) HANSEN, Ztsch. ges. Brauwes., *15*, Nr. 1 (1892). — 9) F. LAFAR, Landw. Jahrb. (1895), p. 445. Die günstige Wirkung schwacher Acidität auf Hefe ist schon ROUSSEAU, Journ. prakt. Chem., *29*, 267 (1843) bekannt gewesen. — 10) M. HAYDUCK, Ztsch. Rübenzuckerindustr., *19*, 231 (1882). — 11) M. ROSENBLATT u. ROZENBAND, Compt. rend., *149*, 309 (1909); Ann. Inst. Pasteur, *24*, 196 (1910). Vgl. auch BOKORNY, Ztsch. Spiritusindustr. (1901). — 12) ROSENBLATT, Compt. rend., *150*, 1363 (1910).

Die Einwirkung von Kalkmilch auf Hefen ist mehrfach als schädlich erkannt worden (1). Von sonstigen Wirkungen inorganischer Giftstoffe seien nur kurz erwähnt die stimulierende Wirkung von Arseniten und Arseniaten auf die Gärung (2), die gleiche Wirkung kleiner Mangandosen (3), die Wirkung von Schwermetallen im Sinne einer Hemmung (4), die intensive hemmende Wirkung von Kupfer (5), Quecksilbersublimat und Cyankalium (6), Uranverbindungen (7), die Hemmung durch Fluorid, wogegen Borsäure fast unwirksam ist (8). Zinnchlorür gehört in kleinen Dosen zu den Stimulantien der Gärung (9). Von organischen Verbindungen kennt man Fettsäuren, und zwar Ameisensäure (10) und Essigsäure (11), als hemmende Stoffe. Für die Essigsäure läßt sich zeigen, daß die Wirkung viel stärker ist, als sie der Dissoziationsstärke dieser Säure entsprechen würde und daß wahrscheinlich die unzersetzten Molekel der wirksame Faktor sind. Salicylsäure wirkt schon in kleiner Menge als Stimulans (12). Oft untersucht ist ferner die Wirkung von Phenol, welches nach DUCHACEK die Wirkung von Preßsaft nur um 40% herabsetzt, wenn es in 0,5%iger Lösung angewendet wird, Benzoësäure wirkt nicht sehr stark, Brenzcatechin gleichfalls wenig. Praktisch bemerkenswert ist die Gärungshemmung durch Tanninfarbstoffe von Früchten (13). Endlich seien erwähnt die eigentümlichen Förderungswirkungen, welche DZIERZBICKI durch Humusstoffe bei Hefegärung beobachtete (14), sowie die Hemmung, welche BOURQUELOT bei Anwesenheit von Stoffwechselprodukten aus Schimmelpilzkulturen konstatierte (15). Wenig Einblick gewähren die Versuche über die Beeinflussung der Gärung durch andere Enzyme (16), indem die benützten Enzympräparate weit davon entfernt sind, nur das zur Untersuchung gewünschte Enzym zu enthalten und andere Reizstoffe und Hemmungsstoffe in vielen Fällen mit in Betracht kommen. Deswegen wirken viele Enzymlösungen auch nach dem Abkochen noch fördernd oder hemmend ein.

Bei der Beurteilung der Beziehung zwischen Konzentration des angewendeten Hemmungsstoffes und des Effektes auf die Gärung hat man natürlich stets zu berücksichtigen, daß Anreicherung durch Adsorption in dem Gärungsmaterial in Rechnung zu stellen ist und diese Beziehung naturgemäß keine ganz einfache sein kann (17).

§ 4.

Milchsäuregärung.

Diese zweite wichtige mikrobische Zuckerspaltung war seit den ältesten Zeiten von der Säuerung der Milch her bekannt, und man lernte

1) JÄGER, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *5*, II. STEUBER, Ztsch. ges. Brauwes., *19*, 41. KNOESEL, Zentr. Bakt. II, *8*, 241 (1902). — 2) Zuletzt: HARDEN u. YOUNG, Proceed. Chem. Soc., *22*, 283 (1906); Proceed. Roy. Soc., *83*, B, 451 (1911). — 3) E. KAYSER u. MARCHAND, Compt. rend., *144*, 574, 714 (1907); *152*, 1279 (1911). — 4) L. NATHAN, Zentr. Bakt. II, *14*, 289 (1905); *15*, Nr. 10/11; *16*, Nr. 14 (1906). — 5) PURVIS u. WILKS, Proceed. Cambridge Phil. Soc., *14*, 361 (1908). H. FIECHTER, Diss. (Basel 1875). WILL, Ztsch. ges. Brauwes. (1893), p. 151; (1894), p. 53. — 6) H. LANGE, Woch.schr. f. Brauerei, *24*, 417 (1907) f. Zymasebildung. BIERNACKI, Pflüg. Arch. (1891). MANN, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 785 (1895). — 7) E. KAYSER, Compt. rend., *155*, 246 (1912). — 8) LÜHRIG u. SARTORI, Pharm. Zentr. Halle, *49*, 934 (1908). — 9) G. GIMEL, Compt. rend., *147*, 1324 (1908). — 10) LÜHRIG u. SARTORI, l. c. — 11) F. JOHANNESSOHN, Biochem. Ztsch., *47*, 97 (1912). — 12) G. HEINZELMANN, Ztsch. Spiritusindustr. (1882), p. 458. H. DRESER, Arch. int. Pharm., *15*, 365 (1906); f. Preßsaft DUCHACEK, Biochem. Ztsch., *18*, 211 (1909). — 13) P. CARLES u. NIVIÈRE, Compt. rend., *125*, 452 (1897). — 14) A. DZIERZBICKI, Bull. Acad. Cracov. (1909), p. 651. — 15) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Soc. Biol. (1895), p. 632. — 16) S. LWOW, Ztsch. Gär.physiol., *1*, 19 (1912). — 17) Vgl. A. DORNER, Ztsch. physiol. Chem., *81*, 99 (1912).

auch das Gärungsprodukt, die Milchsäure, bereits in den ersten Tagen der wissenschaftlichen Chemie durch SCHEELE 1780 kennen. Die bei der Gärung von Rüben, Reis usw. auftretende Säure hatte BRACONNOT anfänglich als „acide nancéique“ beschrieben, bis sie von VOGEL (**1**) als mit der Milchsäure identisch erkannt wurde. Die Umwandlung des Rohrzuckers in Milchsäure nach Infektion mit keimender Gerste oder tierischen Membranen beschrieben 1840 BOUTRON-CHARLAND und FRÉMY (**2**). Diese Forscher, deren Untersuchungen 1844 durch v. BLÜCHER bestätigt wurden, dürfen als die Entdecker der Milchsäuregärung des Zuckers betrachtet werden. Das Verdienst von LOUIS PASTEUR (**3**) aber ist es die Ätiologie der Milchsäurebildung zuerst aufgehellt zu haben. Früher wurden z. B. von BLONDEAU (**4**) Sproßpilze als die Gärungserreger angesehen. PASTEUR aber erhielt zuerst Stäbchenbacterien als Erreger von Milchsäuregärung. Die ersten Reinkulturen wurden allerdings erst 1877 durch LISTER (**5**) angelegt.

Die Milchsäuregärung des Zuckers (**6**) ist im Pflanzenreiche ein typisch bacterieller Prozeß. Dabei ist es aber nicht ausgeschlossen, daß Milchsäure auch von Pilzen gebildet werden kann. Speziell für Mucorineen: Mucor Rouxii und Rhizopus chinensis liegen aus neuerer Zeit Angaben vor, welche die Milchsäurebildung bei diesen Pilzen beweisen (**7**). Ja vielleicht kommt Milchsäure hier und da selbst bei Blütenpflanzen vor, denn nach MC GEORGE (**8**) soll der Blättersaft von Agave Sisalana viel Milchsäure enthalten, und auch im Extrakt von Erythraea Centaurium ist Milchsäure nach einer Angabe enthalten (**9**). Es ist natürlich die Frage, ob wir es in allen diesen Fällen mit typischen Milchsäuregärungen zu tun haben, wie sie bei Bacterien vorkommen und wie sie ihr Seitenstück in der Milchsäurebildung im tierischen Muskel und im Autolysengemisch aus tierischen Organen besitzen. Bei der Autolyse kann übrigens die Milchsäure nicht nur aus Kohlenhydraten, sondern auch aus Eiweißstoffen hervorgehen (**10**).

ROBERTS (**11**) und MEISSNER (**12**) zeigten zuerst, daß in steriler Milch keine Gärung auftritt. BOUTROUX (**13**) und PIROTTA (**14**) suchten sodann bestimmte Bacterienarten als Milchsäurebildner sicherzustellen. VANDEVELDE (**15**) sah irrigerweise Bac. subtilis als Bildner von Milch- und Buttersäure an. HUEPPE (**16**) war aber wohl der erste Forscher, welcher besser

1) VOGEL, Schweigg. Journ., *20*, 425 (1817). BRACONNOT, Ann. de Chim., *86*, 84. — **2**) BOUTRON-CHARLAND u. E. FRÉMY, Compt. rend., *12*, 728 (1841); Ann. de Chim. et Phys. (3), *2*, 257 (1841); Lieb. Ann., *39*, 181 (1841). H. v. BLÜCHER, Pogg. Ann., *63*, 425 (1844). — **3**) L. PASTEUR, Compt. rend., *45*, 913 (1857); *47*, 224 (1858); *48*, 337 (1858); *52*, 344 (1861). — **4**) BLONDEAU, Journ. Pharm. et Chim., *12*, 244, 336 (1847). — **5**) LISTER, Quart. Journ. Micr. Sci., *13*, 380 (1873); Pharm. Journ. Transact. (1877), p. 285. — **6**) Zusammenfassende Übersichten in den zu Beginn von § 3 näher bezeichneten Handbüchern von DUCLAUX, GREEN-WINDISCH, EFFRONT, OPPENHEIMER, sowie bei WEIGMANN in Lafars Handb. d. techn. Mycol., *II*, 48. — **7**) K. SAITO, Zentr. Bakt., *29*, 289 (1911). CALMETTE, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 605 (1892). BOULLANGER (1901) gab Milchsäurebildung durch Schimmelpilze von Rumexarten an. — **8**) W. MC GEORGE, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1625 (1912). — **9**) J. HABERMANN, Chem.-Ztg., *30*, 40 (1906). — **10**) R. TÜRKEL, Biochem. Ztsch., *20*, 431 (1909). K. INOUYE u. KONDO, Ztsch. physiol. Chem., *54*, 481 (1908). SSOBOLEW, Biochem. Ztsch., *47*, 367 (1912). — **11**) ROBERTS, Phil. Trans., *164*, 465 (1874). — **12**) MEISSNER, zit. bei HUEPPE, Mitteil. kais. Gesundh.amt, *2*, 309 (1885). — **13**) L. BOUTROUX, Compt. rend., *86*, 605 (1878). — **14**) R. PIROTTA u. G. RIBONI, Just Jahresber. (1879), *I*, 557. — **15**) G. VANDEVELDE, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 367 (1884). Berichtigt von E. BUCHNER, Ebenda, *9*, 398. Bac. anthracis bildet jedoch wirklich Milchsäure: NAPIAS, Ann. Inst. Pasteur (1900), Nr. 4. — **16**) F. HUEPPE, Mitteil. kais. Gesundh.amt, *2*, 309 (1885); auch H. G. BEYER, Med. News, *49*, 511 (1886). GROTENFELT, Fortschr. Mediz. (1889), Nr. 4, p. 121.

definierte Arten von Milchsäurebacterien isoliert hat. Die Anzahl der seit 1885 beschriebenen Milchsäuregärungsbacterien ist eine sehr bedeutende geworden und es ist nicht leicht, eine Übersicht über diese Formen zu gewinnen (**1**). Zwei wichtige Formenreihen von Bacterien der Milch werden vertreten durch die Begriffe Bac. lactis aerogenes ESCHERICH, welcher nach KRUSE wesentlich mit dem HUEPPEschen Bac. acidi lactici zusammenfällt, und Streptococcus lacticus, auch Bac. Guentheri genannt. Die erstere Form ist stark sauerstoffbedürftig und bildet Stäbchen, die zweite besteht aus kettenförmig geordneten rundlichen Zellen und ist fakultativ anaerobisch. Das Bact. lactis acidi von LEICHMANN ist mit Streptococcus lacticus zu vereinigen. Ein verbreiteter Milchsäurebildner ist ferner LEICHMANNS Bac. Delbrückii (**2**). Praktisch wichtig und interessant ist der von LINDNER (**3**) aufgefundene Pediococcus acidi lactici. Auf die in den verschiedenen Milchsäuregärungen, die bei der Konservierung von Nahrungsmitteln eine Rolle spielen, vorkommenden Bacterienformen kann hier unmöglich näher eingegangen werden und es darf auf die größeren Handbücher, in erster Linie LAFARS Handbuch der technischen Mykologie verwiesen werden. Manche der hier vorkommenden Formen sind sicher identisch mit den oben angeführten Hauptarten, andere, wie das Bact. Brassicae der Sauerkrautgärung (**4**) oder Bac. bulgaricus im Yoghurt (**5**), Bac. Mazun (**6**), sollen besondere Formen darstellen.

Im Gegensatze zur rechtsdrehenden Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure, welche man aus tierischen Muskeln stets erhält, ist die bei der Milchsäurebildung aus Zucker durch Bacterien entstehende Milchsäure sehr oft optisch inaktiv. Erst NENCKI und SIEBER (**7**) fanden rechtsdrehende Milchsäure als Produkt eines anaeroben Micrococcus. Später wies SCHARDINGER (**8**) nach, daß die bis dahin unbekannt gewesene l-Milchsäure als Stoffwechselprodukt des Bac. acidi laevolactici bei Rohrzuckerverarbeitung auftritt. Es können somit alle optischen Modifikationen der racemischen α-Oxypropionsäure oder Äthylidenmilchsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\overset{*}{C}<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

bei der bacteriellen Milchsäuregärung auftreten. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß primär optisch inaktive Milchsäure gebildet wird, und durch elektive Verarbeitung der Komponenten ein größerer Teil bald der einen, bald der anderen optisch aktiven Form verschwindet. GÜNTHER und THIERFELDER wiesen bei spontaner Milchsäuerung öfters i-Milchsäure und d-Milchsäure gleichzeitig nach (**9**). Auch l-Milchsäure und d-Milchsäure können gleichzeitig vorkommen (**10**). Ein von FRANKLAND und

---

1) Vgl. WEIGMANN, l. c. F. LÖHNIS, Zentr. Bakt. II, *18*, 97 (1907); *22*, 553 (1909). W. KRUSE, Ebenda, I, *34*, 737 (1903). LEICHMANN u. BAZAREWSKI, Ebenda, II, *6*, 245 (1900). BONSKA, Koch Jahresber., *14*, 340 (1903). EPSTEIN, Arch. Hyg., *37*, IV (1900). — **2**) Vgl. HENNEBERG, Zentr. Bakt., *15*, 260 (1905). — **3**) P. LINDNER, Woch.schr. f. Brauerei (1887), p. 437. — **4**) TH. GRUBER, Zentr. Bakt., *22*, 555 (1909). C. WEHMER, Ber. Int. Kongreß angewandt. Chem. Berlin, VI, *3*, 712 (1903). — **5**) G. BERTRAND u. DUCHACEK, Compt. rend., *148*, 1338 (1909). GUERBET, Soc. Biol., *60*, 650 (1906). — **6**) WEIGMANN, GRUBER u. HUSS, Zentr. Bakt., *19*, 70 (1907). Veränderlichkeit der Milchsäurebacterien: R. BURRI, Zentr. Bakt. II, *23*, 23 (1909); Ztsch. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, *18*, 449 (1909). — **7**) NENCKI u. SIEBER, Monatsh. Chem., *10*, 532 (1889). — **8**) F. SCHARDINGER, Ebenda, *11*, 545 (1890). — **9**) C. GÜNTHER u. H. THIERFELDER, Hyg. Rdsch., *4*, 1105 (1895); Arch. Hyg., *25*, 164 (1896). — **10**) KOZAI, Arch. Hyg., *31*, 337 (1899).

MC GREGOR (1) kultiviertes Bacterium ließ aus i-milchsaurem Kalk d-Milchsäure übrig. Elektive Verarbeitung von Gärungsmilchsäure unter Rücklassung von d-Milchsäure wurde übrigens auch bei Penicillium glaucum durch LEWKOWITSCH und LINOSSIER festgestellt (2).

Früher meinte man, daß allgemein bestimmte Milchsäuregärungserreger eine bestimmte Milchsäuremodifikation bilden, und auch aus neuerer Zeit liegen Angaben vor, wonach Bac. lactis aerogenes sehr die Bildung von l-Milchsäure hervortreten lasse, während der Strept. lacticus d-Milchsäure in der Kulturflüssigkeit zur Ansammlung bringt (3). Für viele Fälle wird dies gewiß zutreffen. Doch kann man bei zahlreichen Formen sicher durch Variation der Zuckernahrung und der Stickstoffversorgung die Neigung zur Hinterlassung der einen oder der anderen optisch aktiven Milchsäure abändern. So fand PÉRÉ (4), daß Bact. coli aus dem Darm des Erwachsenen nur l-Milchsäure gibt, während die gleiche Art aus Säuglingsdarm je nach der Ernährung sowohl d- als l-Säure liefern kann. Die rasch vergärenden Zucker geben d-Säure, die weniger rasch vergärenden, wie Invertzucker, Mannose, Galactose aber i-Milchsäure. Arabinose und Lactose ergeben l-Säure. In Glucose-Peptonlösung hinterläßt coli d-Säure, in Glucose + Ammonsalz l-Säure, in i-Calciumlactat + Ammonsalz ebenfalls l-Milchsäure. Choleravibrio bildet nach GOSIO (5) l-Milchsäure, und viele andere Angaben lauten gleichfalls dahin, daß die Art der Milchsäure wechseln kann (6). Aus chemischen Gründen ist es wahrscheinlich, daß in allen Fällen primär i-Milchsäure entsteht. Wenn eine oder die andere Komponente zurückbleibt, so haben wir hierfür eine Parallele in der Darstellung optisch-aktiver Milchsäuren aus i-Säure durch fraktionierte Krystallisation der Lactate optisch aktiver Alkaloide, wie Morphin (7).

Die Angabe HILGERS (8) aus älterer Zeit über die Bildung von β-Oxypropionsäure oder Äthylenmilchsäure bei Vergärung von Inosit durch Bacterien aus faulendem Käse ist unbestätigt geblieben. Man erhielt bei Wiederholung dieser Versuche nur Gärungsmilchsäure (9).

Nachweis und Bestimmung der Milchsäure. Milchsäure gibt, wie UFFELMANN (10) zeigte, mit einer schwachblauen Mischung von Eisenchlorid und Phenol einen grünen Farbenumschlag. Diese Reaktion wird zum Nachweise von Milchsäure im Magensaft häufig angewendet. Äthylalkokol gibt jedoch diese Reaktion ebenfalls, sowie auch verschiedene Oxysäuren. UFFELMANNS Probe läßt sich statt mit Phenol auch mit

---

1) P. FRANKLAND u. MC GREGOR, Trans. Chem. Soc. (1893). — 2) G. LINOSSIER, Bull. Soc. Chim. (3), *5*, 10 (1891). — 3) P. G. HEINEMANN, Journ. of Biol. Chem., *2*, 603 (1907). — 4) A. PÉRÉ, Soc. Biol. (1896), p. 446; Ann. Inst. Pasteur, *6*, 512 (1892); *7*, 737 (1893); *12*, 63 (1898). Auch HARDEN, Journ. Chem. Soc. (1901). E. KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 737 (1894). — 5) B. GOSIO, Arch. Hyg., *21*, 114 (1894); *22*, I (1894). — 6) BLACHSTEIN, Koch Jahresber. (1892), p. 80. KUPRIANOW, Arch. Hyg., *19*, 282, 291 (1893). TATE, Journ. Chem. Soc. (1893), *1*, 1263. GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, *10*, 708 (1896). Für Bac. bulgaricus: BERTRAND u. DUCHACEK, Compt. rend., *148*, 1338 (1909). J. N. CURRIE, Journ. of Biol. Chem., *10*, 201 (1911). — 7) Vgl. J. C. IRVINE, Proceed. Chem. Soc., *22*, 159 (1906); Journ. Chem. Soc., *89*, 935 (1906). Assymmetrische Synthese der Milch säure: A. MC KENZIE, Journ. Chem. Soc., *87*, 1373 (1905). Racemisierung der opt aktiv. Milchsäure bei Erhitzen: R. O. HERZOG u. SLANSKY, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 240 (1911). — 8) HILGER, Lieb. Ann., *160*, 336 (1871). — 9) VOHL, Maly's Jahresber. Tierchem. (1876), p. 274. — 10) J. UFFELMANN, Ztsch. klin. Med., *8*, 392 (1884). G. KELLING, Ztsch. physiol. Chem., *18*, 397 (1894).

Salicylsäure anstellen (1). BEHRENS (2) schlug vor, die charakteristischen Sphärite des schwerlöslichen Yttriumlactates zum Milchsäurenachweis zu benützen. Man schüttelt die angesäuerte Probe mit Äther aus, dunstet den Äther ab, neutralisiert den Rückstand mit NH_3 und setzt etwas Yttriumsalzlösung zu. VOURNASOS (3) führt die Milchsäure mit Jod und Kalilauge in Jodoform über und weist letzteres durch die Isonitrilbildung mit Methylamin nach, wobei man nach CRONER (4) statt Methylamin Anilin benützen kann, um das charakteristisch riechende Isocyanphenyl zu erhalten. Sonst sind noch als Erkennungsproben angewendet die Reduktion von Ammonmolybdat und Chromat (5); ferner die Spaltung mit H_2SO_4 unter Bildung von Acetaldehyd und der Nachweis des letzteren durch die Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium und Piperidin, mit Guajacol oder mit Codein (6). Mit Alkali erhitzt gibt Milchsäure Glieder der Essigsäurereihe und höhere ungesättigte Fettsäuren (7). Wasserstoffperoxyd verwandelt Milchsäure vollständig in Essigsäure (8).

Die Isolierung der Milchsäure erfolgt gewöhnlich aus dem Alkoholextrakt des Untersuchungsmateriales, indem man dieses eindunstet, sodann nach vorherigem Ansäuern mit Äther extrahiert, und die Herstellung des Zinksalzes aus dem ätherlöslichen Anteil vornimmt. In wässeriger Lösung ist das Zinksalz der d-Säure linksdrehend, das Zinksalz der l-Milchsäure hingegen rechtsdrehend (9). Ferner hat man die Bildung von Acetaldehyd bei der Oxydation von Milchsäure und die quantitative Bestimmung des Aldehyds herangezogen (10). Im Licht zerfällt bekanntlich Milchsäure gleichfalls in Acetaldehyd und Kohlensäure, und auch Brenztraubensäure ist unter den Spaltungsprodukten. In allen Fällen läßt sich Acetaldehyd qualitativ leicht nachweisen, indem man als Reagens Filtrierpapierstreifen benützt, die erst mit 10% Nitroprussidnatrium getränkt und dann mit 5% Piperazin befeuchtet wurden. Acetaldehyd gibt damit eine blauviolette Färbung, die sonst nur noch mit Propionaldehyd erzielbar ist (11).

Als Material der Milchsäuregärung sind allgemein die vier gärungsfähigen Hexosen: Glucose, Fructose, Mannose und Galactose anzusehen, doch sind viele Fälle bekannt, in denen auch Hexite, wie Mannit, ferner Pentosen und Methylpentosen (Rhamnose) unter reichlicher Bildung von Milchsäure umgesetzt werden. Es scheint, als ob noch verschiedenartige Prozesse unter dem Begriffe der bacteriellen Milchsäuregärung zusammengefaßt würden.

Dafür spricht auch der Umstand, daß die Milchsäuremikroben nicht wahllos Glucose, Mannit und Pentosen verarbeiten, sondern z. B. Bac. bulgaricus wohl Glucose und Galactose vergärt, nicht aber Mannit (12).

---

1) H. KÜHL, Pharm. Ztg., *55*, 120 (1909). — 2) J. BEHRENS, zit. von BEIJERINCK, Zentr. Bakt. II, *9*, 21 (1902). — 3) A. CH. VOURNASOS, Ztsch. angewandt. Chem., *15*, 172 (1902). — 4) W. CRONER u. CRONHEIM, Berlin. klin. Woch.schr., *42*, 1080 (1905). W. THOMAS, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 540 (1907). — 5) C. REICHARD, Pharm. Zentr. Halle, *53*, 1 (1912). — 6) R. O. HERZOG, Lieb. Ann., *351*, 263 (1907). G. DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 647 (1909). — 7) H. S. RAPER, Journ. of Physiol., *32*, 216 (1905). — 8) EFFRONT, Compt. rend., *154*, 1296 (1912). — 9) Vgl. u. a. S. SUZUKI u. HART, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1364 (1909). — 10) O. v. FÜRTH u. CHARNAS, Biochem. Ztsch., *26*, 199 (1910). E. JERUSALEM, Ebenda, *12*, 361, 379 (1908). W. SOBOLEWA u. ZALESKI, Ztsch. physiol. Chem., *69*, 441 (1910). J. MONDSCHEIN, Biochem. Ztsch., *42*, 91, 105 (1912). — 11) D. GANASSINI, Boll. Chim. Farm., *48*, 785 (1909); Giorn. Farm. Chim., *61*, 540 (1912). — 12) BERTRAND u. DUCHACEK, Compt. rend., *148*, 1338 (1909); Biochem. Ztsch., *20*, 100 (1909).

Glycerin wird gleichfalls von manchen Milchsäuremikroben verarbeitet. Die künstlich dargestellten Hexosen und höherwertigen Zucker sind bisher hinsichtlich ihrer Eignung noch nicht geprüft worden. Eine Zusammenstellung der vergärbaren Substanzen hat WEIGMANN (1) verfaßt. Zahlreiche Angaben sind in den Arbeiten von PÉRÉ, KAYSER, GRIMBERT (2) sowie bezüglich Bac. bulgaricus bei BERTRAND und DUCHACEK enthalten. Aus der nachfolgenden Tabelle KAYSERs geht hervor, welche Art von Milchsäure von dem betreffenden Bacterium aus den Kohlenhydraten gebildet wurde:

	Bacterium aus Butter	Bacterium b aus Butter	Bacterium r aus Butter	Bacterium c aus Butter	Bac. Guillebeau	Bac. Bischleri	Bacillus contag. eitrig. Entzünd.	Bacillus Freudenreich	Bac. Roggeninfus	Bacillus l Brennereimaisch.	Bacillus m Brennereimaisch.	Bacillus aus Sauerkraut	Bacillus o aus belgischem Bier	Bacillus p aus belgischem Bier
Arabinose in Seinewasser, Pepton												l		
Xylose, Pepton												l		
Mannit, Malzkeiminfus												l		
Glucose, ,,	l	l	l	l	l	r	i	l	r	r	l	i+l	l	l
Fructose, ,,			l				i					l		
Galactose, ,,		l						l				l		i
Maltose, Bierwürze			l	l				i	r	l	i	i	i	i
,, Peptonwasser												l		
Milchzucker, peptonisierte Milch		l		l	l	r		l	r	i	l			l
,, Malzkeiminfus							i				l			l
Saccharose ,,			l				i		r		l	l	i	i
Melezitose, Peptonwasser											l	l		
Trehalose, ,,												l		
Stärke, Malzkeiminfus											l	l		

Bact. Bischleri (eine coli sehr ähnliche Form) verarbeitet nach NENCKI (3) Glycerin zu i-Milchsäure, Bact. coli aber zu d-Säure. Ein Milchsäurebacillus von BENEDIX (4) verarbeitete unter Darreichung von Pankreaspulver Xylose leicht, etwas weniger gut Rhamnose, noch weniger gut Arabinose, gar nicht Saccharose. Ein Bacillus von reifen Birnen, welchen TATE (5) untersuchte, bildete aus Dextrose und Mannit l-Milchsäure, aus Rhamnose i-Säure. Über die Milchsäurebacterien aus Brennereimaischen und Brauprodukten finden sich ferner Angaben bei HENNEBERG (6). Dies möge genügen, um die obwaltenden hochgradigen Verschiedenheiten zu illustrieren.

Nach KAYSER werden im günstigsten Falle 95% des zugesetzten Zuckers in Milchsäure gespalten. Es finden sich jedoch bei den Milchsäuregärungen alle möglichen Verhältnisse bezüglich der Milchsäuremenge, bis zu ganz geringen Mengen herab. Daneben treten als Gärungsprodukte auf: Äthylalkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Aceton, ferner Kohlensäure; auch Wasserstoff und Methan wurden bei Milchsäuregärern gefunden, so beim Bacterium lactis aerogenes, nach BAGINSKY (7), welches aus Milchzucker Essigsäure, Aceton, CO_2, CH_4, H_2, etwas Milchsäure bilden

---

1) WEIGMANN, Lafars Handb., *2*, 91. — 2) PÉRÉ, Soc. Biol. (1896), p. 446; Ann. Inst. Pasteur, *6*, 512 (1892); *7*, 737 (1893); *12*, 63 (1898). E. KAYSER, Ebenda, *8*, 737 (1895). L. GRIMBERT, Ebenda, *10*, 708; Soc. Biol. (1896), p. 260. — 3) M. NENCKI, Zentr. Bakt., *9*, 304 (1891). — 4) E. BENEDIX, Zentr. Bakt. II, *6*, 503 (1900). — 5) G. TATE, Journ. Chem. Soc. (1893), *1*, 1263. — 6) W. HENNEBERG, Woch.schr. Brauerei, *18*, Nr. 30 (1901); Zentr. Bakt. II, *8*, 184 (1902). — 7) A. BAGINSKY, Ztsch. physiol. Chem., *12*, 434; *13*, 353 (1888).

soll. Es ist sehr schwierig, das Gebiet der Milchsäuregärung scharf abzugrenzen. Zur Illustration des Stoffwechsels bei Milchsäuregärung mögen die Angaben von GRIMBERT (1) über den fakultativ anaeroben FRIEDLÄNDERschen Pneumoniebacillus dienen, welcher auf vielen Nährböden l-Milchsäure bildet.

100 g von:	gaben als Stoffwechselprodukte: g			
	Alkohol	Essigsäure	l-Milchsäure	Bernsteinsäure
Traubenzucker . . .	Spur	11,06	58,49	—
Galactose	7,66	16,60	53,33	—
Arabinose	—	36,13	49,93	—
Saccharose	Spur	29,53	43,50	wenig
Maltose	,,	35,53	wenig	nicht bestimmbar
Mannit	11,40	10,6	36,63	—
Dulcit	29,33	9,46	—	21,63
Glycerin	10,0	11,82	27,32	—
Dextrin	Spur und etwas höhere Alkohole	10,13	—	13,96
Kartoffeln	—	Vorhanden, doch nicht bestimmbar	—	nicht bestimmt
Lactose in destill. Wasser .	16,66	30,66	Spur	26,76
,, in 2% Pept.	15,0	19,53	,,	30,73
,, in Salzlös. u. 2% Pept.	13,33	21,36	,,	23,16

Für eine Reihe von Produkten, die häufig bei Milchsäuregärung erscheinen, wie Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, liegt die Möglichkeit sehr nahe, daß sie aus Milchsäure durch sekundäre Umsetzungen entstanden sind. Nach RAPER (2) entstehen in der Tat bei der Behandlung von Calciumacetat mit fixem Alkali oder Magnesia Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butter- und Isobuttersäure und höhere ungesättigte Säuren. Manche Formen von Gärung lassen soviel Propionsäure entstehen, daß man von einer Propionsäuregärung gesprochen hat. Dies tut namentlich das von FREUDENREICH studierte Bact. acidi propionici aus Milch (3). Verbreitet ist die Bildung von Bernsteinsäure, bei der man nicht sagen kann, ob sie einem Umsatze von Zucker entstammt oder anderweitige Quellen hat. Man sondert sie in den Gärungsprodukten von der Milchsäure ab durch Herstellung der Barytsalze (4). Essigsäure soll nach BARTEL (5) besonders unter ungünstigen Wachstumsbedingungen entstehen, doch sind gewiß auch spezifische Differenzen nicht ausgeschlossen, da von coli angegeben wird, daß er ein besserer Essigsäurebildner ist als Bac. typhi (6). Eine Form der Milchsäuregärung soll nach DRAGGENDORFF (7) Mannit

1) L. GRIMBERT, Soc. Biol. (1896), p. 192, 684. — 2) H. S. RAPER, Journ. of Physiol., *32*, 216 (1905). — 3) E. v. FREUDENREICH u. O. JENSEN, Zentr. Bakt. II, *17*, 529 (1906). A. WOLFF, Ebenda, *34*, 494 (1912). — 4) GUERBET, Soc. Biol., *60*, 168 (1906). — 5) BARTEL, Zentr. Bakt. II, *6*, 417 (1900). — 6) F. DUCHACEK, Biochem. Zentr., *4*, Nr. 1223. — 7) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., *12*, 47 (1879).

liefern. Hinsichtlich der quantitativen Schwankungen der gebildeten Milchsäure sei auf die Untersuchungen von SCHIERBECK (1) verwiesen.

Auch bezüglich der gebildeten gasförmigen Produkte herrschen große Verschiedenheiten, die teilweise sicher artspezifischer Natur sind. So bildet die Sammelart Bac. lactis aerogenes meist ziemlich reichlich Gas, während die Formen des Streptococcus lacticus sehr schwache Gasbildner sind. Den Hauptbestandteil des entwickelten Gases pflegt CO_2 darzustellen; außerdem wird Wasserstoff gebildet. Micrococcus Sornthalii von ADAMETZ (2) bildet etwa $^3/_4$ der produzierten Gase an CO_2 und $^1/_4$ an H_2. Bei Bact. coli amindolicum werden die beiden Gase nach LEMBKE (3) in dem Verhältnisse 3:5 formiert. Bact. coli anaerogenes bildet gar kein Gas.

Obwohl es bisher nicht gelungen ist, aus Milchsäurebacterien einen auf Zucker im Sinne der Milchsäuregärung wirksamen Preßsaft zu erhalten und mit dem zellfreien Preßsaft nach Analogie der Zymase Gärungsversuche anzustellen, so dürfte es doch als sicher betrachtet werden können, daß die Milchsäuregärung der Glucose ein enzymatischer Vorgang ist. BUCHNER und MEISENHEIMER (4) haben gleichzeitig mit ihren erfolglosen Versuchen, einen wirksamen Preßsaft aus den Bacterien zu gewinnen, Dauerpräparate durch die Acetonmethode aus Bacillus Delbrückii hergestellt, welche imstande waren, Milchsäure aus Zucker zu bilden. HERZOG hat gleichfalls über positive Versuche in dieser Richtung Mitteilung gemacht (5). Nur bei tierischen Organen gelingt es nach STOKLASA (6) Preßsäfte zu gewinnen, welche aus Zucker Milchsäure bilden. Durch Chloroform läßt sich an lebenden Bacterien geradesowenig die Milchsäuregärung von den übrigen Lebenserscheinungen trennen, wie es bei der Alkoholgärung möglich ist. Natürlich darf man dies nicht als ein Gegenargument gegen die Enzymtheorie der Milchsäuregärung benützen (7). Vielleicht ist auch die Beobachtung von CHASSEVANT und RICHET (8), wonach verdünnte Metallsalzlösungen die Vermehrung der Milchsäuremikroben schon sistieren, wo sie die Gärung noch gar nicht beeinflussen, für die Enzymtheorie mit ins Treffen zu führen. Das fragliche Milchsäure bildende Enzym hat bereits verschiedene Namen erhalten: von BUCHNER als Lactacidase, von STOKLASA als Lactolase bezeichnet, von MALVEZIN (9) wieder als Pastorase benannt, entbehrt es noch immer einer rationellen Benennung, wie sie der üblichen Enzymnomenklatur entsprechen würde. Vielleicht wäre „Glucolactacidase" ein zutreffender Ausdruck.

Da nach EMBDEN (10) im Tierkörper leicht aus Glycerinaldehyd und ebenso aus Dioxyaceton Milchsäure gebildet wird, und nach OPPENHEIMER (11) der gleiche Vorgang durch Natronlauge erzielbar ist, so wäre daran zu denken, daß die Überführung der Glucose in Milchsäure auf dem Wege über Triosen erfolgt, aus denen Methylglyoxal und Milchsäure hervor-

---

1) N. P. SCHIERBECK, Arch. Hyg., *38*, 294 (1901). — 2) S. ADAMETZ, Zentr. Bakt. II, *1*, 465 (1895). — 3) W. LEMBKE, Arch. Hyg., *27*, 384 (1897). — 4) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Lieb. Ann., *349*, 125 (1906); Ber. Chem. Ges., *36*, 634 (1903); *38*, 621 (1904). — 5) R. O. HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 381 (1903); *49*, 482 (1906). — 6) J. STOKLASA, Zentr. Physiol., *16*, 713 (1903); Zentr. Bakt. II, *13*, 86 (1904); Ber. Botan. Ges., *22*, 460 (1904). — 7) Dies tat BEIJERINCK, Arch. Néerland (2), *6*, 212 (1901). — 8) CHASSEVANT u. RICHET, Compt. rend., *117*, 673. — 9) MALVEZIN, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *22*, 1064 (1905). — 10) G. EMBDEN, BALDES u. SCHMITZ, Biochem. Ztsch., *45*, 108 (1912). — 11) M. OPPENHEIMER, Ebenda, p. 134.

geht. Mit der Bildung von Triose als Intermediärprodukt steht auch die Tatsache im Einklange, daß primär wohl stets i-Milchsäure entsteht, so daß wir ein racemisches oder inaktives Produkt als die vorhergehende Spaltungsstufe anzusehen haben (1).

Für viele Milchsäurebacterien liegt die optimale Temperatur für den Gärungsprozeß bei 30—35°, doch hat BEIJERINCK (2) nach der hohen, mittleren und tiefen Lage des Temperaturoptimums drei Floren von Milchsäuregärungsbacterien unterscheiden können, die eine ganz charakteristische Zusammensetzung besitzen. Der Einfluß der Lüftung auf den Gärungsprozeß ist ein sehr verschiedener, da es sich um Formen von differentem Sauerstoffbedürfnis handelt. Nach den vorliegenden Angaben dürfte geringer Sauerstoffzutritt keinen besonderen Einfluß entwickeln, während reichliche Lüftung auf manche Formen sehr entschieden zu ungunsten der Gärung einwirkt (3), und dieselbe sogar auf einen sehr geringen Betrag einschränken kann. In anderen Fällen hat die Lüftung wieder einen entschieden fördernden Einfluß (4).

Über die Gärkraft der Bacterien mit Berücksichtigung der Leistung der einzelnen Zelle hat RAHN (5) interessante Untersuchungen angestellt. In der Milchsäure erzeugen sich die Bacterien selbst einen Stoff, welcher ihr Wachstum bald in erheblichem Maße einschränkt. Deshalb ist es geboten in Kulturen, die eine möglichst ausgiebige Milchsäurebildung erreichen sollen, geschlemmte Kreide als Zusatz zu verwenden. Zum Nachweise der Säurebildung kann man nach BEIJERINCKS Vorschlag (6) einem erstarrenden Nährboden feingeschlemmte Kreide zufügen und an der Aufhellung der Gelatine oder des Agars um die Kolonien herum die Säurebildung erkennen. In Milch wird immer mehr Säure gebildet als in Zuckerlösung, wahrscheinlich weil manche Milchbestandteile Säure binden (7). Nach MICHAELIS (8) vermag Bact. coli bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ $H^{\cdot}$-Ionen zu ertragen, und bildet bis zu dieser Grenze Milchsäure. Ein von NEUMANN (9) untersuchtes Bacterium aus Weißbier erzeugte als höchste Acidität an Milchsäure eine Menge, welche 3 ccm NaOH pro 100 ccm Kulturwürze entsprach bei 20—30°. HIRSCHFELD (10) fand die Grenze der Säurehemmung entsprechend 0,01—0,02% HCl; 0,07% sistierte ganz. Andere Mikroben scheinen widerstandsfähiger zu sein (11).

Über sonstige chemische Hemmungen und aktivierende Wirkungen ist bei der Milchsäuregärung noch nicht allzuviel bekannt. In erster Linie hat sich RICHET (12) mit diesen Fragen befaßt, und insbesondere auf die starken Wirkungen von äußerst kleinen Dosen von Metallsalzen aufmerksam gemacht. Auch Chlorbaryum ist noch in sehr kleinen Mengen hemmend wirksam. Ferner ist die Wirkung von Radiumstrahlen von RICHET geprüft worden. Hervorzuheben ist, daß die allerkleinsten Giftmengen nach RICHET

---

1) R. O. HERZOG u. HÖRTH, Ztsch. physiol. Chem., *60*, 131 (1909). — 2) BEIJERINCK, Arch. Néerland, *13*, 356 (1908). Ältere Lit.: A. MEYER, Maly's Jahresber. (1892), p. 598. FLÜGGE, Ztsch. Hyg., *17*, 300. CH. RICHET, Compt. rend., *88*, 750 (1879). MAC DONNELL, Zentr. Bakt. II, *6*, 120 (1900). — 3) G. KOESTLER, Zentr. Bakt. II, *19*, 40, 236 (1907). — 4) A. MAYER, Koch Jahresber. (1891), p. 173. — 5) O. RAHN, Zentr. Bakt. II, *32*, 193, 375 (1912); auch M. GRIMM, Ebenda, p. 1. — 6) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *9*, 781 (1891). — 7) TIMPE, Arch. Hyg., *18*, 1 (1893). KABRHEL, Ztsch. Hyg., *19*, 392 (1894). — 8) L. MICHAELIS u. MARCORA, Ztsch. Immun.forsch. I, *14*, 170 (1912). — 9) O. NEUMANN, Woch.schr. f. Brauerei, *17*, 608 (1900). — 10) E. HIRSCHFELD, Pflüg. Arch., *47*, 510 (1890). F. O. COHN, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 75 (1890). — 11) P. DARBOIS, Soc. Biol., *70*, 102 (1911). BELONOWSKI, Milchwirtsch. Zentr., *41*, 449 (1912). — 12) CH. RICHET, Compt. rend., *114*, 1494; *138*, 588 (1904); Arch. int. Physiol., *3*, 131, 264 (1906); *4*, 18.

die Gärung verzögern. Nimmt man etwas mehr, so erzielt man Stimulation. Noch größere Dosen rufen, wie bekannt, wieder Hemmungen hervor. EFFRONT gibt an, daß sich die Milchsäurebacterien ähnlich wie die Hefe an die Darreichung von Natriumfluorid gewöhnen können (1). In Gegenwart von Lecithinemulsion sollen manche Bacterien manchmal Begünstigung, manchmal Hemmung der Milchsäureproduktion zeigen (2). Ferner ist angegeben, daß die bei der Fäulnis entstehenden Kohlenwasserstoffgase, und vielleicht auch andere Fäulnisgase, die Milchsäuregärung stark aktivieren (3).

§ 5.

Andere, weniger bekannte Zuckerspaltungen.

Außer der Alkoholgärung und Milchsäuregärung kennt man mit Sicherheit keine Zuckerspaltung durch Mikroben und Enzyme, bei welcher die Endprodukte nicht sauerstoffreicher oder sauerstoffärmer wären als das Ausgangsmaterial, wo wir es also nicht mit wirklichen Reduktions- oder Oxydationsprozessen zu tun hätten. Typische Reduktionsprozesse sind die Buttersäure- und die Valeriansäuregärung, welche daher in den Bereich jener Kapitel fallen, welche die Gewinnung von Sauerstoff aus Verbindungen behandeln. Es bleibt uns aber eine Reihe von Prozessen unbekannter Natur übrig, von denen man nicht weiß, inwiefern Oxydations- oder Reduktionsprozesse mitspielen, und welche daher hier ihren provisorischen Platz in unserer Darstellung finden müssen.

Als Schleimgärung werden eine Reihe von Veränderungen in zuckerhältigem Substrat, besonders von Rohrzucker, durch Bacterien zusammengefaßt, welche das Merkmal gemeinsam haben, daß hierbei auffallend viel und stark fadenziehende, viscöse, manchmal gelatinierende Massen entstehen. Solche Erscheinungen an Rohrzuckerlösungen oder Runkelrübensaft sind schon den älteren Chemikern bekannt gewesen (4). PASTEUR (5) aber verdankt man die Erkenntnis, daß bei der Schleimgärung des Weines, wobei Mannit entsteht, Bacterien im Spiele sind. 1869 wurde man durch SCHEIBLER (6) auf die „Froschlaichgallerte" des Rübensaftes aufmerksam gemacht, deren gallertiges Kohlenhydrat von diesem Forscher als Dextran bezeichnet wurde. Der mikroskopische Urheber dieser Erscheinung wurde 1878 von CIENKOWSKI unter dem Namen Ascococcus mesenterioides beschrieben, den VAN TIEGHEM in die heute gebräuchliche Benennung Leuconostoc mesenterioides umänderte (7). Nach MAASSEN (8) umfaßt aber das Leuconostoc noch immer eine ganze Reihe von Bacterienformen, unter denen eine birnförmige Art, das Semiclostridium commune, besonders häufig ist. Die Stoffwechselprodukte sind außer der Schleim-

1) J. EFFRONT, Compt. rend., *119*, 169 (1894); Ann. Inst. Pasteur, *10*, 524 (1896). — 2) A. EPSTEIN u. OLSAN, Journ. of Biol. Chem., *11*, 313 (1912). — 3) A. TRILLAT, Compt. rend., *154*, 372 (1912). — 4) DESFOSSE, Journ. Pharm. et Chim., *15*, 602 (1830). KIRCHNER, Lieb. Ann., *31*, 337 (1839). TILLEY u. MACLAGAN, Journ. prakt. Chem., *39*, 216 (1846). — 5) PASTEUR, Bull. Soc. Chim. (1861), p. 30. MONOYER, Thèse Strasbourg (1862). — 6) C. SCHEIBLER, Ztsch. Ver. Rübenzucker-industr., *24*, 309 (1874). BAUDRIMONT, Compt. rend., *80*, 1253 (1875). DURIN, Ebenda, *83*, 128, 355 (1876). PASTEUR, Ebenda, *83*, 176. COMAILLE, Monit. scient. (1876), p. 435. BORCZOW, Just Jahresber. (1876), *II*, 790. BUNGE, Zentr. Agricult.-Chem., *8*, 56 (1879). — 7) L. CIENKOWSKI, Just Jahresber. (1878), *I*, 501. VAN TIEGHEM, Bull. Soc. Botan. (1878), p. 271; Ann. Sci. Nat. (6), *7*, 180 (1878). — 8) C. MAASSEN, Arb. kais. Gesundh.amt, biolog. Abt. f. Land- u. Forstwirtschaft, *5*, 1 (1905).

substanz wesentlich dieselben wie bei Milchsäuregärungen: CO_2, Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, d-Milchsäure. Das Dextran hat man wohl biologisch am besten als eine der Substanz der Gallertkapseln von Bacterien analoge Bildung, also als eine Zellmembransubstanz aufzufassen, was jedoch von anderen Bacterienschleimen mindestens zweifelhaft ist. Dextran ist ein Derivat von Traubenzucker, dreht stark rechts; nach BROWNE jun. (**1**), der den Stoff aus Zuckerrohrprodukten untersuchte, ist $[\alpha]_D + 218{,}0$. Die Formel wird mit $3(C_6H_{10}O_5)$, H_2O angegeben. Ein Nebenprodukt ist Mannit. Dextranbildung kommt auch bei der sauren Gärung der roten Rüben in Betracht (**2**). BÉCHAMPS „Viscose" ist mit Dextran identisch (**3**). Auch bei der Schleimbildung durch Bact. gelatinosum betae von GLASER (**4**) und von Myxobacillus betae GONNERMANNS (**5**) dürfte es sich um Dextranbildung handeln. Hingegen kennt man eine Reihe von anderen Schleimgärungen des Rohrzuckers, in denen ein linksdrehendes Kohlenhydrat entsteht, das als Levan, Lävulan, in den einzelnen Publikationen bezeichnet wird. LAXA (**6**) fand solche Vorgänge in Abwässern von Zuckerfabriken auf und konstatierte, daß es sich um eine Art Milchsäuregärung handelt, bei der ein Schleim reichlich entsteht, welcher bei der Hydrolyse Fructose liefert. In die gleiche Kategorie gehört die Schleimbildung durch Bacterien in Zuckerrohrprodukten, welche SMITH und STEEL beschrieben (**7**). BEIJERINCK (**8**) konnte durch Bac. mesentericus in Rohrzuckerlösung eine Schleimgärung unter Bildung von Lävulan erhalten. Hier sowie bei der Levanbildung auf Rohrzuckerprodukten, die OWEN (**9**) beobachtete, soll es möglich gewesen sein, ein lösliches Enzym sicherzustellen, welches Rohrzucker in Levan überführt und unter den Namen Viscosaccharase und Levase beschrieben wurde. FERNBACH stellte auch ein anaerobes Lävulan bildendes Bacterium fest, welches etwa die Hälfte des Rohrzuckers unter Bildung von H_2 und CO_2 in Lavulan überführt (**10**). Für diese Vorgänge ist es weit weniger wahrscheinlich, daß sie Zellmembranbildungen betreffen. Daß es ferner Bacterien gibt, die auf Rohrzuckernährboden Galactan in Form schleimiger Massen erzeugen, hat SCHARDINGER gezeigt (**11**). Der untersuchte, aus Trinkwasser isolierte Bacillus erzeugt außerdem l-Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Alkohol und H_2. Die Produkte, welche bei der Bildung der fadenziehenden Milch durch Bacterien entstehen, sind noch schlecht bekannt. Hier wird natürlich Lactose verarbeitet; das entstehende Produkt dürfte in manchen Fällen Dextran sein (**12**). Doch soll nach EMMERLING (**13**) Bac. lactis aerogenes auf Lactose ein Galactan erzeugen, so daß man noch weitere Fälle von Galactanbildung bei Milchsäurebacterien erwarten kann. Ob man die von SMITH beschriebene Bildung von „Arabogalactan" durch Bacterien zu den Schleimgärungen zählen kann, vermag ich nicht zu entscheiden (**14**). Eine weitere Kategorie von Schleimgärungen

---

1) C. A. BROWNE jun., Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 453 (1906). — **2**) K. PANEK, Anzeig. Akad. Krakau (1905), p. 5. — **3**) A. BÉCHAMP, Compt. rend., *93*, 78 (1881). — **4**) F. GLASER, Zentr. Bakt. II, *1*, 879 (1895). — **5**) GONNERMANN, Österr.-ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *36*, 877 (1907). — **6**) O. LAXA, Zentr. Bakt. II, *8*, 154 (1902). — **7**) GR. SMITH u. STEEL, Zentr. Bakt. II, *8*, 596 (1902); Journ. Chem. Ind., *21*, 1381 (1902). — **8**) BEIJERINCK, Akad. Amsterdam, *18*, 898 (1910); Ebenda, p. 591. — **9**) W. L. OWEN, Journ. Ind. and Eng Chem. (1911), p. 481. — **10**) A. FERNBACH u. SCHOEN, Compt. rend., *155*, 84 (1912). — **11**) F. SCHARDINGER, Zentr. Bakt. II, *8*, 144 (1902). — **12**) SCHMIDT-MÜHLHEIM, Pflüg. Arch., *27*, 490; Landw. Versuchsstat., *28*, 91 (1882). GRUBER, Zentr. Bakt. II, *9*, Nr. 21 (1902). BOEKHOUT, Ebenda, *6*, 161 (1900). SATO, Ebenda, *19*, 27 (1907). LEICHMANN, Landw. Versuchsstat., *43*, 375 (1894). — **13**) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *33*, 2478 (1900). — **14**) R. GR. SMITH, Proc. Linn. Soc. N.S.Wales (1905); Zentr. Bakt. II, *15*, 794 (1906).

bildet die Schleimkrankheit des Weines, bei welcher nach KRAMER (1) ein Bac. viscosus vini und zwei andere Arten beteiligt sind. Neben der Schleimsubstanz, deren Natur hier nicht näher untersucht ist, entsteht stets Mannit. Mannit wurde auch in schleimig gewordenen Digitalisaufgüssen gefunden (2). Die Stoffe, welche beim Schleimigwerden des Bieres entstehen, sind noch sehr wenig bekannt (3).

In einigen Fällen, die ähnlich aussehende Veränderungen des Nährsubstrates der Bacterien betreffen, dürfte es sich weniger um schleimige Kohlenhydrate, als um Glucoproteide oder Mucine handeln. Insbesondere gilt diese Vermutung von den Schleimmassen, die KÖNIG (4) auf Pepton und anderen N-hältigen Substraten sah, und von dem stickstoffhältigen Gallertstoff, welchen das Bact. gliscrogenum in saurem Harn erzeugt (5).

Einige Zuckervergärungen durch Pilze und Bacterien sind mit einer reichlichen Produktion verschiedener Säuren verbunden. Dahin zählt zunächst die Citronensäuregärung, welche ausschließlich durch gewisse Schimmelpilze, die ihr Entdecker WEHMER (6) in die Gattung Citromyces stellt, bedingt wird. Die Wirksamkeit der Citromycesarten ist sehr verschieden. Nach BAINIER und SARTORY (7) gibt es Formen, die überhaupt keine Citronensäure erzeugen, morphologisch aber ganz mit Citromyces übereinstimmen, z. B. Citr. subtilis. Die wirksamsten Formen sind die von WEHMER isolierten Citr. Pfefferianus und glaber. Doch haben die meisten Forscher, die sich mit der Citronensäuregärung befaßt haben, gefunden, daß die Variabilität der Säurebildung eine sehr große ist (8). Citromyces Pfefferianus bildet aber bei Zufügung von Kreide in den günstigsten Fällen 50—70% des zugefügten Zuckers in Citronensäure um. Der von WEHMER studierte Citr. Tollensianus enthält Konkretionen aus Calciumcitrat. MAZÉ und PERRIER (9) haben gezeigt, daß sehr verschiedenes Material, welches als Kohlenstoffnahrung den Pilzen dargereicht wird, zur Citronensäurebildung benützt werden kann. Bezüglich des Äthylalkohols ist dies allerdings von HERZOG (10) nicht bestätigt worden, doch bilden die Citromycesarten sicher aus Glycerin, Erythrit und Mannit Citronensäure. Glycerin als wirksames Substrat für Citronensäuregärung, allerdings nur bei Gegenwart von $CaCO_3$, gibt ferner WEHMER an (11). MAZÉ und PERRIER scheinen im Recht zu sein, wenn sie annehmen, daß die Citronensäure ein Produkt des abbauenden Stoffwechsels ist und nicht mit den Vorgängen der Alkoholgärung direkt verglichen werden kann. Auch BUCHNER konnte bestätigen, daß die stärkste Bildung von Säure einsetzt, wenn der größte

1) E. KRAMER, Monatsh. f. Chem., *10*, 467 (1889). E. KAYSER u. MANCEAU, Des Ferments de la Graisse de Vins (Epernay 1909). — 2) BINZ, Pharm. Ztg., *36*, 707, 766 (1891). BRÄUTIGAM, Pharm. Zentr.halle, *32*, 427 (1891); *33*, 534 (1892). RITSERT, Pharm. Ztg., *36*, 715, 774. Ferner HAPP, Zentr. Bakt., *14*, 175 (1894). Dextran in Euphorbiamilchsaftgärung EMMERLING, Ebenda, *21*, 307 (1908). — 3) VAN DAM, Koch Jahresber. (1896), p. 146. VAN LAER, Mém. Acad. Roy. Belg., *43* (1889); (1908), p. 902. WINTHER, Intern. Congr. Appl. Chem., *14*, 321 (New York 1912); Lafars Handb., *5*, 215 (1906). — 4) J. KÖNIG, SPIECKERMANN u. SEILER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *9*, 513 (1905); Zentr. Bakt., *15*, 646 (1906). — 5) MALERBA, Chem. Zentr. (1888), *II*, 1392; Ztsch. physiol. Chem., *15*, 539 (1891). MELLE, Just Jahresber. (1898), *I*, 238. — 6) C. WEHMER, Ber. Botan. Ges., *11*, 333 (1893); Zentr. Bakt., *15*, 427. Untersuch. über einh. Pilze I (Jena 1893); Chem.-Ztg., *33*, 1281 (1909); Chem. Zentr. (1910), *II*, 1748; Lafars Handb., *4*, 248 (1906). — 7) G. BAINIER u. SARTORY, Bull. Soc. Mycol., *28*, 38 (1912); Soc. Biol., *70*, 873 (1911). — 8) H. WÜSTENFELD, Diss. (Berlin 1908). H. BUCHNER u. WÜSTENFELD, Biochem. Ztsch., *17*, 395 (1909). — 9) P. MAZÉ u. PERRIER, Ann. Inst. Pasteur, *18*, 553 (1905); *23*, Nr. 10 (1909). — 10) R. O. HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 125 (1909). — 11) C. WEHMER, Chem.-Ztg., *37*, 37 (1913).

Teil des Stickstoffmaterials aus der Kulturflüssigkeit aufgezehrt ist, so daß man da Umsatz von Spaltungsprodukten von Proteinen erwarten könnte. Überdies scheint reichlicher Sauerstoffzutritt nötig zu sein. Der Vorgang einer direkten Bildung der Citronensäure mit ihrer verzweigten C-Kette:

$$\begin{matrix} COOH \cdot CH_2 \\ OH \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ COOH \end{matrix}$$

$$\text{aus Glucose: } CHO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

ist in der Tat schwer verständlich und mindestens physiologisch gegenwärtig durch keinerlei Tatsachen plausibel zu machen. BUCHNERs Versuche, ein Citronensäure aus Zucker erzeugendes Acetonpräparat oder einen Preßsaft aus den Pilzen zu gewinnen, sind erfolglos geblieben.

So wie die Citronensäuregärung sich am ehesten den sonstigen Bildungsprozessen organischer Pflanzensäuren bei der unvollständigen Oxydation im Prozesse der Sauerstoffatmung anreihen lassen würde, so wird auch die reichliche Bildung von Oxalsäure durch manche Pilze und Bacterien zu den Oxydationsprozessen und nicht zu den Gärungen im engeren Sinne zu stellen sein. Die Oxalsäure tritt mitunter außerordentlich reichlich auf. ZOPF (**1**) bezeichnete den von ihm entdeckten Saccharomyces Hansenii direkt als Oxalsäuregärer, welcher Glucose, Galactose, Maltose, Lactose, Mannit, Dulcit und Glycerin in gleicher Weise verarbeitet. WEHMER (**2**) fand, daß alte, nicht gut gelüftete Kulturen von Aspergillus niger gleichfalls bedeutende Mengen von Oxalsäure bilden, doch kommen nicht allein Zuckerarten als Quelle der Oxalsäure in Betracht, sondern auch Albumosen, so daß der Prozeß nicht unbedingt auf einen Kohlenhydratumsatz hinauslaufen muß. Das Zuckerbacterium von M. WARD und GREEN (**3**) verarbeitet Glucose, Fructose und Saccharose unter Bildung von Essigsäure und Bernsteinsäure. Über Milchsäurebildung wird in diesem Falle nichts mitgeteilt. Doch ist zu vermuten, daß alle jene Fälle, in denen Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure mehr oder weniger reichlich auftreten, in den Erscheinungskomplex der Milchsäuregärung hineingehören, ebenso die vereinzelt beobachtete reichlichere Bildung von Propionsäure (**4**).

Sehr gering sind die Kenntnisse über die mitunter reichliche Bildung von Fettsäurealkylester bei Pilzen und Bacterien. WENT berichtet über einen Schimmelpilz, welcher Alkohol, Essigsäure, Äthylacetat und ananasartig riechende Fruchtester erzeugt (**5**). KAYSER (**6**) züchtete von Ananassaft eine kräftig Fruchtäther bildende Hefe. Auch bei der Verwesung von Rheumblättern bemerkte BAIL (**7**) die Tätigkeit von Fruchtäther bildenden Sproßpilzen. Nach LINDNER (**8**) ist Sachsia suaveolens einer derjenigen Pilze, welche am stärksten Ester bilden, sie besitzt einen weinbukettartigen Geruch. Nach ZIKES (**9**) soll eine Anomalushefe aus Erdboden in Würze reichlich Äthylacetat bilden. Ebenso sind verschiedene Bacterien bekannt, welche kräftig Fettsäureester erzeugen, wie der Bac. suaveolens, der Äthyl-

---

1) W. ZOPF, Ber. Botan. Ges., *7*, 94 (1889). — **2**) C. WEHMER, Botan. Ztg. (1891); Zentr. Bakt. II, *3*, 102 (1897). — **3**) M. WARD u. J. R. GREEN, Proceed. Roy. Soc., *64*, 65 (1899). — **4**) Z. B. Bac. cavicida nach BRIEGER, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 306 (1884). — **5**) WENT, Koch Jahresber. (1893), p. 248. — **6**) E. KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *5*, 456 (1891). — **7**) O. BAIL, Zentr. Bakt. II, *8*, 576 (1902). — **8**) P. LINDNER, Ztsch. Spiritusindustr., *29*, 55 (1906); Woch.schr. f. Brauerei (1896), p. 552. JACQUEMIN, Compt. rend., *111*, 56; *125*, 114 (1897). — **9**) H. ZIKES, Allgem. Ztg. Bierbrauerei (1906).

butyrat und Äthylvalerianat bildet (1), die verschiedenen Formen von Bacterien die Erdbeeraroma erzeugen (2), der Micrococc. esterificans aus Butter (3) und andere mehr. Die chemische Natur aller dieser Vorgänge ist nicht näher untersucht. Acetylmethylcarbinol wird nach DESMOTS (4) durch Bacill. tartricus und Verwandte des Bac. mesentericus auf Kohlenhydratnährboden neben Valeriansäure, Essigsäure und etwas Äthylalkohol gebildet.

§ 6.
Verarbeitung von zusammengesetzten Zuckerarten und Glucosiden.

Die Ausnützung der zusammengesetzten Zuckerarten für Organismen hängt zunächst davon ab, ob die Hydrolyse dieser Verbindungen in einfache Zucker durch die in den Körperzellen vorhandenen Enzyme bewerkstelligt werden kann, in zweiter Linie natürlich von der Nährtauglichkeit der Komponenten. Die zuckerspaltenden Enzyme der Pilze und Bacterien sind, wie wir z. B. vom Invertin der Hefe wissen, in manchen Fällen sehr leicht in der Kulturflüssigkeit oder in der Digestionsflüssigkeit der betreffenden Pilze nachweisbar. Doch gibt es genug Fälle, in denen kein Enzym außerhalb der Zellen nachzuweisen ist, das spaltbare Polysaccharid aber trotzdem gut verarbeitet wird. Bekanntlich hat man früher in derartigen Fällen eine Kohlenhydratverarbeitung ohne vorhergehende Spaltung annehmen wollen, was aus chemischen und physiologischen Gründen nicht sein kann. Wir haben es, wie man heute mit Bestimmtheit weiß, in dem letzteren Falle mit Endoenzymen zu tun, welche man zum größten Teile bereits durch weitgehendes Zertrümmern der Zellen und nachfolgende Extraktion, durch Herstellung von Preßsaft nach BUCHNER, oder durch Acetontrockenpräparate nachgewiesen hat. Falls Enzyme in der äußeren Lösung vorkommen, so hat man natürlich vor Aufstellung der Ansicht, daß es sich um Sekretionsenzyme handle, genau zu untersuchen, inwiefern etwa diese Enzyme aus abgestorbenen Zellen stammen und nicht durch Lebensprozesse nach außen entleert werden.

Die Polysaccharidenzyme sind in der Regel viel resistenter gegen chemische Einwirkungen und viel haltbarer als die Zymase der Alkoholgärung, so daß es in der Regel nicht schwer fällt, die Enzymwirkungen von den übrigen Lebenserscheinungen getrennt zu studieren, so durch Anwendung der seit MUNTZ so viel benützten Chloroformautolyse, oder noch besser unter Anwendung des von E. FISCHER in die Enzymologie eingeführten Toluols (5). Auch gegen Alkohol sind die in Rede stehenden Enzyme meist so widerstandsfähig, daß man dieselben damit gut ausfällen kann, ohne daß ihre Wirkung wesentlich schwächer wird. Doch sind einige merklich gegen Alkohol empfindlich (6). Nach manchen Angaben soll es auch durch Wasserstoffperoxyd, Säuren und Metallsalze in passenden geringen Konzentrationen gelingen, das Leben der Zellen

---

1) SCLAVO-GOSIO, Koch Jahresber. (1891), p. 242. — 2) TH. GRUBER, Zentr. Bakt. II, *9*, 705 (1902). EICHHOLZ, Ebenda, Nr. 11—12. MAASSEN, Arb. Kais. Gesundh.amt, *15*, 500 (1899). H. HUSS, Zentr. Bakt. II, *19*, 50, 661 (1907). — 3) BECK, Arb. Kais. Gesundh.amt., *24*, 256 (1906). — 4) H. DESMOTS, Compt. rend., *138*, 581 (1904). — 5) E. FISCHER u. NIEBEL, Sitz.ber. Berlin. Akad. (1896). KALANTHAR, Ztsch. physiol. Chem., *26*, 88 (1898). — 6) Vgl. BOKORNY, Zentr. Bakt. II, *7*, 851 (1901).

zu vernichten, ohne daß die Tätigkeit der Enzyme aufgehoben wird (**1**). Da die Polysaccharide meist nur durch streng spezifische Enzyme angegriffen werden, so ist es für die Mikrobien zur Erreichung genügender Nahrung nötig, eine ganze Reihe von Enzymen zu bilden, um wenigstens die häufiger in der Natur dargebotenen Polysaccharide ausnützen zu können. In der Tat verfügen die meisten Pilze und Bacterien über einen ansehnlichen Vorrat von zuckerspaltenden Enzymen, wie die Arbeiten über Hefen [E. FISCHER, ARMSTRONG (**2**)], die Erfahrungen bezüglich Aspergillus niger von BOURQUELOT und HÉRISSEY (**3**), von GRÜSS über Penicillium (**4**), BOURQUELOT über Polyporus sulfureus (**5**), WENT über Monilia (**6**), HERZBERG über Ustilago (**7**), DOX über Schimmelpilze (**8**), EIJKMAN über Bacterien und Schimmelpilze (**9**), MÜNTER (**10**) über Actinomyces-Arten, zur Genüge beweisen. Häufig tritt in der Zusammenstellung der vorhandenen Enzyme eine Anpassung an bestimmte natürliche Nährsubstrate hervor. Aber merkwürdigerweise kommt es trotzdem nicht selten vor, daß mangels der Bildung des nötigen Enzyms selbst sehr verbreitete Polysaccharide, wie Rohrzucker von bestimmten Bacterien und Pilzen nicht verarbeitet werden. In manchen Fällen wieder vermag der Pilz regulatorisch die Enzymmenge je nach dem Nährboden nach Bedarf zu vermehren.

Am eingehendsten ist die Resorption und Spaltung des Rohrzuckers durch Pilze und Bacterien bekannt geworden. Die hierbei in Betracht kommenden Enzyme werden als Invertin oder Sucrase oder Invertase bezeichnet. Obwohl Invertin noch nicht für alle Fälle von Saccharoseverarbeitung nachgewiesen ist, so darf die Invertinproduktion doch überall vorausgesetzt werden, wo Rohrzucker verarbeitet wird.

Die Invertinbildung bei Bacterien wurde zuerst ausführlich von FERMI und MONTESANO (**11**) untersucht, indem geprüft wurde, ob in der Kulturflüssigkeit nach 14tägigem Wachstum der Mikroben invertierendes Enzym vorhanden war. Nach Abfiltrieren der Kulturflüssigkeit wurden 5 ccm derselben mit Rohrzucker und etwa Phenol versetzt und nach 14 Tagen auf reduzierenden Zucker geprüft. Nur wenige Arten, z. B. Bac. Megatherium, ergaben so Invertinbildung. Es ist wohl besser, die Verarbeitung und Nichtverarbeitung von Saccharose als Maßstab der Invertinbildung zu benützen, wobei man noch hinsichtlich endoenzymatischen Invertins die Herstellung von Acetondauerpräparaten ins Auge fassen müßte. Für eine Reihe von Spaltpilzen ist die Nichtverarbeitung von Rohrzucker völlig sichergestellt, so für Essigbacterien (**12**), für Bac. typhi (**13**), Bac. boocopricus (**14**) und die von MÜLLER-THURGAU (**15**) studierten Bacterien des Obstweines. Hingegen ver-

---

1) H_2O_2: P. BERT u. REGNARD, Compt. rend., *94*, 1383 (1882). Säuren: BOKORNY, Chem.-Ztg. (1901), Nr. 34. — **2**) ARMSTRONG, Proceed. Roy. Soc., *76* B, 600 (1905). — **3**) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Bull. Soc. Mycol. (1893), p. 230. — **4**) J. GRÜSS, Festschrift f. Schwendener (1899), p. 184. — **5**) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Bull. Soc. Mycol. (1895), p. 235. — **6**) F. A. WENT, Jahrb. wiss. Botan., *36*, 611 (1901); Akad. Amsterdam (1895). — **7**) P. HERZBERG, Zopfs Beitr., V (1895), p. 1. — **8**) DOX, Journ. Biol. Chem., *6*, 461 (1909); The Plant World, *15*, 40 (1912). — **9**) EIJKMAN, Zentr. Bakt. I, *29*, 841. — **10**) F. MÜNTER, Zentr. Bakt., *36*, 365 (1912). — **11**) CL. FERMI, Zentr. Bakt., *12*, 714 (1892); II, *1*, 482 (1895). Vgl. auch MANFREDI, Just Jahresber. (1887), *I*, 109. OGLIALORO, Ebenda. — **12**) HENNEBERG, Zentr. Bakt. II, *4*, 20 (1898). — **13**) PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 512 (1892). — **14**) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *29*, 2726 (1896). — **15**) MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER, Zentr. Bakt. II, *36*, 129 (1912).

arbeiten Rohrzucker und sind Invertinbildner die Bacterien der Proteusgruppe (**1**), Bac. megatherium und Alinitbacillus (**2**), Bac. mesentericus (**3**), subtilis (**4**), Saccharobacillus Pastorianus (**5**), Gärungssarcinen (**6**), Buttersäuregärer (**7**), Bac. tartricus (**8**), Pneumoniae Friedländer (**9**), orthobutylicus (**10**) und viele andere. Soweit bekannt, erzeugen diese Bacterien das Enzym unter allen Umständen, nicht nur bei Rohrzuckernahrung; doch fanden FERMI und MONTESANO unter manchen Kulturbedingungen weniger Invertin in der Kulturflüssigkeit, was freilich noch keine Produktionsverminderung des Enzyms beweist. Bei Proteus war Invertin in der Kulturflüssigkeit schon nach 24 Stunden nachweisbar, während es bei Hefe 8—9 Tage dauerte, ehe man in der gleichen Weise Invertin konstatieren konnte.

Für Schimmelpilze wies zuerst BÉCHAMP (**11**) Invertin nach, welches er als „Zymase“, später als „Zythozymase“ bezeichnete. Die Arten von Aspergillus und Penicillium verarbeiten Rohrzucker in ausgezeichneter Weise, doch ist auch da für Penicill. digitatum Nichtverarbeitung von Saccharose und Abwesenheit von Invertin sichergestellt (**12**). Die Takadiastase von Asperg. Oryzae enthält reichlich Invertin (**13**). Bei den Mucorineen sind eine ganze Reihe stets invertinfrei gefunden worden. Während Mucor racemosus von HANSEN invertierend befunden wurde, sind nach seinen Angaben M. alternans, circinelloides, Rouxii, Rhizopus nigricans auf Rohrzucker wirkungslos (**14**). Weiter wurde Invertin bei Allescheria Gayoni (**15**), Dematium pullulans (**16**), Soorpilz (**17**), Hypocrea rufa (**18**), manchen Torulaarten (**19**) vermißt; die Ustilagoarten verarbeiten nach HERZBERG (**20**) nicht alle gleich gut Rohrzucker, endlich soll Schizosaccharomyces octosporus kein Invertin bilden (**21**). Positive Befunde sind hingegen bekannt von Fusicladium (**22**), Chlamydomucor Oryzae (**23**), Pseudodematophora (**24**), Hormodendron Hordei (**25**), Amanita muscaria (**26**), Lycoperdon bovista (**27**), den meisten Hefen und vielen anderen Pilzen. PANTANELLI (**28**) gibt neuerdings an, daß auch Rhizopus nigricans Endoinvertin enthält und daß dieser Pilz auf Rohrzucker und Ammoniumtartrat gedeiht, wenngleich er ohne Darbietung

---

1) FERMI, l. c. — **2**) B. HEINZE, Zentr. Bakt. II, *8*, 553 (1902). — **3**) VIGNAL b. GREEN, Ann. of Botan., *7*, 120. — **4**) A. J. BROWN, vgl. JÖRGENSEN, Mikroorganismen, p. 100. — **5**) H. VAN LAER, Ztsch. ges. Brauwes., *15*, Nr. 36 (1892). — **6**) J. F. POOL, Pharm. Weekbl., *44*, 664 (1907). — **7**) CHUDJAKOW, Zentr. Bakt. II, *4*, 389 (1898). — **8**) GRIMBERT u. FICQUET, Soc. Biol. (1897), p. 962. — **9**) FRANKLAND, STANLEY u. FREW, Journ. Chem. Soc. (1891), *1*, 253. Für Bac. coli: CHANTEMESSE u. VIDAL, Koch Jahresber. (1892), p. 80. Zuckerbacterium: WARD u. GREEN, Proceed. Roy. Soc., *64*, 65 (1899). Milchsäurebacterien: KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 737 (1894). — **10**) L. GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 353 (1893). — **11**) BÉCHAMP, Compt. rend., *46*, 44 (1858). — **12**) CH. THOM, Cult. Stud. of Spec. of Penicill., U. S. Dept. Agric. Washingt. (1910). — **13**) SANGUINETTI, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 264 (1897). Asp. batatae: K. SAITO, Zentr. Bakt., *18*, 30 (1907). WEHMER, Lafars Handb., *4*, 239. BERTRAND u. ROSENBLATT, Compt. rend., *156*, 261 (1913). — **14**) SANGUINETTI, l. c. BEIJERINCK, Just (1887), *I*, 519. GAYON, Bull. Soc. Chim., *35*, 501 (1881); Ann. Inst. Pasteur, *1*, 532 (1887). BUTKEWITSCH, Jahrb. wiss. Botan., *38*, 220 (1902). — **15**) LABORDE, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 1 (1897). — **16**) O. v. SKERST, Zentr. Bakt. II, *4*, 865 (1898). — **17**) LINOSSIER u. ROUX, Compt. rend., *110*, 355 (1890). — **18**) M. MEDISCH, Jahrb. wiss. Botan., *48*, 591 (1910). — **19**) ROUX, Bull. Soc. Chim., *35*, 371 (1881). KRIEGER, Koch Jahresber. (1893), p. 146. — **20**) HERZBERG, Zopfs Beitr. *5*, 1 (1895). — **21**) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *15*, 49 (1894). E. FISCHER u. LINDNER, Ber. Chem. Ges., *28*, 984 (1895). — **22**) WASSERZUG, Ann. Inst. Pasteur, *1*, Nr. 11 (1887). — **23**) WENT u. PRINSEN GEERLIGS, Koch Jahresber. (1894), p. 152. — **24**) J. BEHRENS, Zentr. Bakt. II, *3*, 641 (1897). — **25**) K. BRUHNE, Zopfs Beitr., *4*, 1 (1894). — **26**) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *27*, 281 (1906). — **27**) J. BLANKSMA, Chem. Weekbl., *10*, 96 (1913). — **28**) E. PANTANELLI, Ann. di Botan., *3*, 113 (1905).

von etwas Glucose nicht auskeimt. Bis zu einem gewissen Grade lassen sich jene Pilze, welche kein Invertin produzieren, zur Trennung von Saccharose und Invertzucker benützen (**1**). Am besten kennt man das Invertin der Sproßpilze, die fast sämtlich Rohrzucker verarbeiten. Nach HANSEN (**2**) ist Pichia membranaefaciens auf Rohrzucker unwirksam. Hingegen wurde Invertin auch in der roten Hefe gefunden (**3**), ferner in Sakéhefe (**4**) sowie in dem Parasiten Saccharomycopsis guttulata (**5**). Von den älteren Chemikern machten schon BAUDRIMONT und DUBRUNFAUT, sowie LIEBIG (**6**) auf das Hefeinvertin aufmerksam. BERTHELOT (**7**) gewann zuerst ein rohes Enzympräparat durch Fällung des wässerigen Hefeextraktes mit Alkohol. Später befaßten sich HOPPE-SEYLER, GUNNING, DONATH und BARTH (**8**) mit dem Hefeinvertin. Besonders nach vorhergehendem Trocknen diffundiert das Enzym aus den Hefezellen sehr reichlich, und man gewinnt auch jetzt noch die Enzympräparate aus der Hefemazerationsflüssigkeit. In früherer Zeit wurde es überhaupt in Abrede gestellt, daß Invertin aus gesunden Pilzzellen austrete (**9**). Doch ist von PANTANELLI nachgewiesen, daß bei Hefe und Mucor tatsächlich eine Sekretion von Invertin anzunehmen ist. Wenigstens in der ersten Entwicklungswoche ist bei Mucor der Enzymaustritt ein normaler Sekretionsvorgang (**10**). Nach EULER ist bei der Invertinbildung die maximale Wirkung der Kulturflüssigkeit bei günstigen Ernährungsbedingungen in etwa 25 Stunden erreicht, ob man die Hefe mit Saccharose vorbehandelt hat oder nicht (**11**). Bemerkenswert ist der Einfluß, welchen die Gegenwart von Kolloiden, wie Gelatine, Gummi arabicum, Pepton in der Nährflüssigkeit auf die Invertinausscheidung nach den Erfahrungen von PANTANELLI (**12**) ausübt. Von der Viscosität hängt diese Wirkung, die bestimmt auf den Sekretionsvorgang und nicht auf die Enzymreaktion selbst zu beziehen ist, nicht allein ab. Während bei den genannten drei Kolloiden der Einfluß ein hemmender ist, wirkt SiO_2-Zusatz fördernd. Nichtelektrolyte, die die Plasmahaut leicht passieren, fördern die Invertinsekretion, während schwer permeierende Nichtleiter, wie Zucker, die Invertinsekretion vermindern. JAVILLIER (**13**) fand bei Aspergillus nach Weglassung von Zinksalz aus der Nährlösung die Invertinproduktion stark vermindert. Alle Untersucher stimmen aber darin überein, daß Zufügung von Rohrzucker oder Weglassung desselben aus der Nährlösung keinen oder nur einen ganz geringen Einfluß auf den Grad der Invertinproduktion nimmt (**14**). Verschiedene Forscher gaben an, daß bei Aspergillus Oryzae die Invertinsekretion durch Neutralsalze herabgesetzt werde (**15**). Die von FERNBACH (**16**) angegebenen Wirkungen von schlechter

---

1) PELLET u. POIRAULT, Bull. Assoc. Chim. Sucr. *23*, 639 (1906). — **2**) HANSEN, Compt. rend. Carlsberg, *2*, 144. H. VAN LAER, Zentr. Bakt. II, *14*, 550 (1905). — **3**) FERMI u. MONTESANO, Zentr. Bakt. II, *1*, 482 (1895). — **4**) TAKAHASHI, Chem. Zentr. (1902), *II*, 391. — **5**) BUSCALIONI u. CASAGRANDI, Malpighia, *12*, 59 (1898). — **6**) BAUDRIMONT u. DUBRUNFAUT, Journ. prakt. Chem., *14*, 334. LIEBIG, Lieb. Ann., *93*. — **7**) BERTHELOT, Compt. rend., *50*, 980 (1860). — **8**) HOPPE-SEYLER, Ber. Chem. Ges., *4*, 810 (1871). GUNNING, Ebenda, *5*, 821 (1872). E. DONATH, Ebenda, *8*, 795 (1875). M. BARTH, Ebenda, *11*, 474 (1878). DONATH, Ebenda, p. 1089. — **9**) C. O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. (1892), *1*, 593. — **10**) E. PANTANELLI, Ann. di Botan., *3*, 113 (1905); *5*, 355 (1907). — **11**) H. EULER u. H. MEYER, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 274 (1912). A. FERNBACH, Ann. Inst. Pasteur, *4*, 1, 641 (1890). — **12**) PANTANELLI, Accad. Linc. Roma (5), *15*, I, 377 (1906). — **13**) JAVILLIER, Compt. rend., *154*, 383 (1912). — **14**) G. GREZES, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 556 (1912). EULER, PANTANELLI, l. c. — **15**) FERNBACH, l. c. POTTEVIN u. NAPIAS, Soc. Biol. (10), *5*, 237 (1898). KELLNER, MORI u. NAGAOKA, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 297 (1890). — **16**) A. FERNBACH, l. c.

Durchlüftung der Kultur und des Einflusses von bereits eintretendem Mangel an Zucker können wohl ungezwungen auf einen vermehrten Austritt von Invertin aus absterbenden Hyphen bezogen werden. Nach FERNBACH finden sich in den Zellen des Aspergillus trotz der Invertinproduktion kleine Mengen von Rohrzucker, ein Befund, der noch näherer Analyse bedarf. Bei der durch HANSEN zuerst untersuchten Monilia candida tritt keine Spur von Invertin nach außen aus, hingegen kann man durch Zerreiben der Zellen mit Glasstaub, wie FISCHER zeigte (1), oder noch besser nach BUCHNERs Vorgang (2) durch Herstellung von Preßsaft, wirksames Invertin in Lösung bringen. Jeder Hefepreßsaft enthält reichlich gut wirksames Invertin (3). Es ist deshalb nicht angezeigt, mit RÖHMANN anzunehmen, daß die Zellen nur Proinvertin enthalten, welches beim Austritte aus den Zellen in wirksames Ferment übergeht (4). Ein wirklich als Proferment anzusprechendes Präparat hat PANTANELLI (5) aus Mucor gewonnen und gezeigt, daß es auch postmortal aktivierbar ist. PRINGSHEIM und ZEMPLÉN haben gezeigt, daß bei manchen Pilzen, trotz der notorischen Befähigung Rohrzucker zu verarbeiten, dennoch nichts von den wirksamen Enzymen im Preßsaft zu finden ist. Daraus darf man natürlich nicht schließen, daß die Polysaccharidverarbeitung hier ohne vorhergehende Hydrolyse stattfindet, sondern wird zunächst diejenigen Faktoren ausfindig zu machen haben, welche es bedingen, daß das Enzym nicht in den Preßsaft geht, was ja auch bei anderen Endoenzymen häufig der Fall ist, oder wird nach hemmenden Stoffen im Preßsaft zu suchen haben (6).

Die Technik der Enzymdarstellung aus dem Hefeextrakt hat zwar in neuerer Zeit namhafte Fortschritte gemacht, so daß wenige Enzyme in so reinen und dabei sehr wirksamen Präparaten zugänglich sind wie das Invertin; doch ist man noch weit davon entfernt, ein sicher reines, von allen nutzlosen Beimengungen freies Invertin zur Verfügung zu haben. WROBLEWSKI reinigte das Invertin zuerst durch Aussalzen (7) und Ausdialysieren, O'SULLIVAN und THOMPSON begründeten das auch jetzt noch im Prinzip beibehaltene Verfahren der fraktionierten Fällung mit Alkohol (8), worauf man nach EULER und KULLBERG (9) das Eiweiß mit Bleiacetat und sodann durch Adsorption mit Kaolin sehr weitgehend entfernen kann. HUDSON bereitet eine haltbare, nicht reduzierende Invertinlösung, indem 5 Pfund Hefe bei 20° mit 30 ccm Chloroform über Nacht stehen bleiben und nach dem Abfiltrieren das Extrakt mit Bleiacetat gefällt wird. Der Bleiüberschuß wird mit Calciumoxalat entfernt und nun unter Versetzung mit Toluol die Dialyse eingeleitet; in saurer Lösung ist dieses Präparat haltbar und sehr wirksam (10). Das Invertin ist gegen die Autodigestion der Hefe sehr unempfindlich, wie SALKOWSKI gezeigt hat (11), deswegen bietet es keinen Vorteil die Hefe vor der Extraktion erst zu trocknen. Den Gehalt

---

1) E. FISCHER u. P. LINDNER, Ber. Chem. Ges. (1895), p. 3034. — 2) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ztsch. physiol. Chem., *40*, 167 (1903). — 3) BUCHNER, Zymasegärung (1903). WROBLEWSKI, Journ. prakt. Chem., *64*, 1 (1901). — 4) F. RÖHMANN, Ber. Chem. Ges., *27*, 3251 (1894). — 5) PANTANELLI, Accad. Linc. Rom. (5), *15*, I, 587 (1906). VISSER, Ztsch. physik. Chem., *52*, 257 (1905). — 6) PRINGSHEIM u. ZEMPLÉN, Ztsch. physiol. Chem., *62*, 367 (1909). G. E. RITTER, Biochem. Ztsch., *42*, 1 (1912). — 7) WROBLEWSKI, Ber. Chem. Ges., *31*, 1130 (1898). — 8) O'SULLIVAN u. THOMPSON, Journ. Chem. Soc. (1890), *1*, 834. — 9) EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 335 (1911). EULER, LINDBERG u. MELANDER, Ebenda, *69*, 152 (1910). — 10) C. S. HUDSON, Ztsch. Ver. deutsch. Zuckerindustr. (1910), p. 526; Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1564 (1908). — 11) E. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *31*, 305 (1900); *61*, 124 (1909).

an Stickstoff und Asche hat man unter Einhaltung dieser Methoden sehr bedeutend herabgedrückt, so daß MATTHEWS und GLENN (1) in ihren aktivsten Präparaten nur 2,2% N und 1% Asche, hauptsächlich PO_4, EULER sogar nur 0,36% N und 2,07% Asche konstatierten. Dabei erreichte das EULERsche Präparat in einer Mischung von 0,05 g Enzym auf 5 ccm 0,5 norm. NaH_2PO_4 und 20 ccm 20%ige Saccharose bei 20° den Nullpunkt der Polarisation in 14 Minuten. Ein großer Anteil der so dargestellten Invertinpräparate besteht jedoch aus einem gummiartigen Kohlenhydrat, das bei der Hydrolyse Mannose liefert, so daß beim Kochen 70% reduzierender Zucker entstehen. Dieses Mannan (2) scheint an der Invertinwirkung direkt nicht beteiligt zu sein, obwohl von MASUDA angegeben wird, daß gummihaltige Präparate stärker wirksam waren und man eine gewisse Aktivierung durch den Mannanzusatz erreichen konnte (3). Wenngleich eine Reihe von Forschern, wie OSBORNE, KÖLLE, SALKOWSKI und EULER (4), der Ansicht zuneigen, daß das Invertin kein Proteïnstoff sein dürfte, so berichten wieder andere, darunter in letzter Zeit auch MATTHEWS und GLENN, daß die Präparate solange aktiv sind als sie Eiweißreaktionen zeigen, insbesonders jene auf die Tyrosingruppen (5). Die Beobachtung von PANZER (6), daß gasförmiger HCl von Invertin gebunden wird, wobei das Ferment seine Wirksamkeit verliert, läßt keine bestimmten Schlüsse zu. Erwähnt sei noch, daß O'SULLIVAN und THOMPSON ihre Invertinpräparate in sieben Fraktionen zerlegten, welche „Invertane" eine Reihe von ebensoviel homologen Stoffen von verschiedenem N-Gehalt und Kohlenhydratgehalt darstellen sollten.

Nach MICHAELIS (7) ist Invertin ein amphoterer Elektrolyt, hat aber doch bei der Kataphorese ausgesprochenen Säurecharakter, mehr als alle anderen untersuchten Enzyme (8). Es wird von elektronegativen Adsorbentien, wie Kaolin, Mastix, As_2S_3, gar nicht, hingegen von Eisenhydroxyd und Tonerdehydrogel stark adsorbiert (9). ERIKSON (10) fand, daß Kohle Invertin stark adsorbiert, und daß das an Kohle gebundene Enzym noch bis zu einem gewissen Grade wirksam ist. Die Hemmung fiel stärker aus, wenn das Enzym vor dem Zufügen des Rohrzuckers einige Zeit bereits mit der Kohle in Berührung gestanden war. Einige Elektrolyte, wie Ammoniumchlorid und Magnesiumsalze fördern Invertin ausgesprochen, während Kaliumchlorid stark hemmt (11). Verdünnte Säuren aktivieren alle Invertinpräparate energisch, und zwar liegt nach MICHAELIS ein breites Säure-Optimum entsprechend einer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ bis $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ oder nach SÖRENSEN bei p_H 5,25—3,67. Für das Aspergillusinvertin berechnete KANITZ (12) die optimale Konzentration mit $^1/_{3000}$—$^1/_{300}$ Normal oder $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ bis $3{,}3 \cdot 10^{-3}$. Da Invertin amphoter ist, so nimmt HUD-

---

1) A. P. MATTHEWS u. GLENN, Journ. Biol. Chem., *9*, 29 (1911). — 2) SALKOWSKI, l. c. OSHIMA, Ztsch. physiol. Chem., *36*, 42 (1902). WROBLEWSKI, l. c. HAFNER, Ztsch. physiol. Chem., *42*, 1 (1904). — 3) N. MASUDA, Ebenda, *66*, 145 (1910). — 4) W. A. OSBORNE, Ztsch. physiol. Chem., *28*, 399 (1899). KÖLLE, Ebenda, *29*, 429 (1900). SALKOWSKI, l. c. EULER, Ebenda, *69*. — 5) Vgl. auch WROBLEWSKI, l. c. — 6) TH. PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *82*, 377 (1912). — 7) L. MICHAELIS u. DAVIDSOHN, Biochem. Ztsch., *35*, 386 (1911). — 8) MICHAELIS, Ebenda, *16*, 81 (1909). V. HENRI, Ebenda, p. 473. — 9) MICHAELIS, Ebenda, *7*, 488 (1908). — 10) A. ERIKSON, Ztsch. physiol. Chem., *72*, 313 (1911). — 11) F. HEFFTER, Zentr. Physiol. (1909), p. 295. Für Mg.: J. TRIBOT, Compt. rend., *148*, 788 (1909). PO_4: EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *71*, 14 (1911). — 12) A. KANITZ, Pflüg. Arch., *100*, 547 (1903); Biochem. Ztsch., *37*, 50 (1911). Ferner EULER u. BETH AF UGGLAS, Ztsch. physiol. Chem., *65*, 124 (1910). Früher KJELDAHL, Medd. Carlsberg (1881). FERNBACH, FERMI, l. c.

SON (1) an, daß es Säureverbindungen und Alkaliverbindungen liefern kann, wobei die Säure-Invertinverbindungen besonders wirksam sind. Bei der Säurewirkung tritt nach den Untersuchungen von BERTRAND und ROSENBLATT auch der Einfluß des Anions deutlich hervor, so daß sich die Säuren in eine Reihe ordnen lassen, welche nicht ganz mit der Abstufung der elektrolytischen Dissoziation übereinstimmt (2). Aspergillusinvertin besitzt für einige Säuren ein anderes Optimum als Hefeinvertin, für manche Säuren aber dasselbe, was sich wohl aus der Anionenwirkung erklären ließe. Starke Säuren zerstören das Invertin ebenso wie starke Alkalien und HUDSON fand, daß diese Reaktionen sich nach dem unimolekularen Gesetze vollziehen. Für Invertin aus Takadiastase fanden BERTRAND und ROSENBLATT das Säureoptimum bedeutend tiefer, schon sehr nahe der Helianthin-Neutralität. Manche Bacterieninvertine sollen nach FERMI noch bei alkalischer Reaktion wirken, doch ist sonst allgemein der hemmende Einfluß von OH′-Ionen sehr intensiv. Kleine Zusätze von Kalkhydrat sind stark hemmend (3). OH′-Ionen in der Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ wirken nach EULER bei 50° fast augenblicklich hemmend. In Hefeextrakt finden sich vielleicht nach PAVY und BYWATERS außer der aktivierenden Säure noch andere bisher nicht sicher gestellte Invertin aktivierende Substanzen (4). Die Inaktivierung des Invertins durch Alkohol wurde von HUDSON (5) erschöpfend untersucht. Hier ist dargelegt, wie die Alkoholwirkung nicht proportional, sondern in einem logarithmischen Abhängigkeitsverhältnis mit der Konzentration zunimmt, und wie die Reaktion der Zerstörung einer unimolekularen Reaktion entspricht, mit einem Maximum bei 50%. Darüber hinaus wird das Invertin ausgefällt. Sowohl bei der Alkoholeinwirkung als auch besonders bei der Alkaliwirkung tritt die Schutzwirkung von Zucker auf Invertin nach HUDSON eklatant hervor. Andere inaktivierende Einflüsse sind in neuerer Zeit von EULER (6) studiert worden, ohne daß sich im allgemeinen bedeutsame Befunde ergeben hätten. Interessant ist der Umstand, daß obwohl Invertin gegen Chloroform, Toluol, Thymol in Lösung nicht merklich empfindlich ist, das Enzym innerhalb der lebenden Moniliazellen doch durch die genannten Narkotica gehemmt wird. Gegen Gifte ist Invertin recht empfindlich. Das Temperaturgesetz des Invertins wurde von EULER (7) neuerdings ausführlich behandelt. Nach diesen Angaben wird bei $63 \pm 0{,}2^0$ in ½ Stunde die Hälfte des Invertins zerstört. Natürlich wirken in längerer Zeit schon beträchtlich niedrigere Temperaturen schädlich. Reines Invertin wird in wässeriger Lösung bei höherer Temperatur viel rascher zerstört als es in Gegenwart von Kohlenhydraten der Fall ist, welche als ausgezeichneter Schutz des Enzyms dienen. Konzentriertes, sehr aktives Invertin wirkt nach HUDSON (8) selbst bei 0° fast momentan. Die Lichtwirkungen auf Invertin wurden in neuerer Zeit durch JODLBAUER (9) behandelt, wobei auch die

1) C. S. HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 774, 985, 1220 (1910). — 2) G. BERTRAND u. ROSENBLATT, Compt. rend., *153*, 1515 (1911); *154*, 837 (1912); Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 176 (1912); Ann. Inst. Pasteur, *26*, 321 (1912). FR. STOWARD, Biochem. Journ., *6*, 131 (1911). — 3) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Soc. Biol. (1903), p. 176. — 4) PAVY u. BYWATERS, Journ. of Physiol., *41*, 168 (1910). — 5) C. S. HUDSON u. PAINE, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 985, 1350 (1910). — 6) EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 93 (1911); *71*, 14 (1911). Ält. Lit.: MORAT, Soc. Biol. (1893), p. 116. KJELDAHL, l. c. BOKORNY, Chem.-Ztg. (1901), p. 502. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *11* (1897). — 7) EULER u. BETH AF UGGLAS, Arkiv f. Kemi, *3*, Nr. 30 (1910); Ztsch. physiol. Chem., *65*, 124 (1910). EULER u. KULLBERG, Ebenda, *71*, 14, 134 (1911). HUDSON u. PAINE, l. c. — 8) HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 655 (1909). — 9) A. JODLBAUER, Biochem. Ztsch., *3*, 488 (1907); Münch. med. Woch.schr., *53*, 653 (1906).

Wirkung der fluorescierenden Farbstoffe Berücksichtigung fand. Auch hier trat die schützende Wirkung zugesetzter Kohlenhydrate hervor.

Bei der Untersuchung der Kinetik der enzymatischen Rohrzuckerinversion hat man zu beachten, daß zunächst die α-Modifikationen der Glucose und Fructose entstehen, welche sich je nach den Versuchsbedingungen mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit zu den β-Modifikationen mit beständiger Drehung umlagern. HUDSON hat ein Verfahren angegeben, um mit Hilfe von Alkalizusatz diese Umlagerung momentan eintreten zu lassen. 10 ccm einer 0,2 mol. Lösung von Na_2CO_3 zu 100 ccm Zucker bei 30^0 zugesetzt, bedingt binnen 7 Minuten konstante Drehung. So kann man unabhängig von der Hexosenumlagerung feststellen, daß die Rohrzuckerspaltung einen unimolekularen Verlauf besitzt (**1**). Die günstigste Konzentration des Rohrzuckers, bei der man in kürzester Zeit den größten Umsatz erzielt, ist nach O'SULLIVAN und THOMPSON 20%. Verdünntere Lösungen sind erheblich ungünstiger und konzentriertere nur wenig günstiger. Bei 48% Saccharose hört die Wirkung praktisch auf, ohne daß das Enzym zerstört wird (**2**). Die früher verschieden lautenden Angaben über das Abhängigkeitsverhältnis von Wirkung und Rohrzuckerkonzentration erledigen sich nach den Erfahrungen von HENRI und ACHALME (**3**) dadurch, daß in viscösen Medien tatsächlich Proportionalität zur Zuckerkonzentration besteht, in reiner Zuckerlösung aber nicht. Ob in ganz konzentrierten Invertzuckerlösungen eine Synthese von Rohrzucker durch Invertin eintritt ist nicht sicher bekannt. Dafür könnte sprechen, daß in jenen Dattelvarietäten, welche nur Invertzucker enthalten, kein Invertin vorkommt, während sich in den saccharosehaltigen Varietäten Invertin findet (**4**). PANTANELLI (**5**) nimmt jedoch an, daß die Rohrzuckersynthese nicht durch Invertin, sondern durch ein selbständiges Enzym, die Revertase, bedingt ist. Der Einfluß der Hefemenge auf die Inversionsgeschwindigkeit ist nach EULER nicht einfach durch eine Proportionalität definiert, doch sind hier weitere Untersuchungen nötig (**6**). Quantitative Bestimmungen von Invertin sind von EULER (**7**) vorgenommen worden. Umgekehrt kann man natürlich die Invertinwirkung auch bei der quantitativen Saccharosebestimmung ausnützen, wofür HUDSON Vorschriften gegeben hat (**8**).

Die Wirkungssphäre des Invertins erstreckt sich lediglich auf die Bindung der Fructose im Rohrzucker und in höheren Polysacchariden, wie Raffinose, Gentianose, Stachyose, Verbascose (**9**). Doch ist die Wirkung auf die genannten höheren Zucker bedeutend langsamer als auf Saccharose, so daß nach BOURQUELOT in derselben Zeit wo Rohrzucker völlig gespalten war, nur 32% der Raffinose, 25,5% der Gentianose, 11,1% der Stachyose und noch weniger von der Verbascose hydrolysiert war. Dies kann an sterischen Hemmungen durch die entstehenden Doppelzucker, oder selbst durch einfache Zucker liegen. Die frühere Ansicht, daß Amygdalin durch Invertin

---

1) HUDSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1160 (1908). EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *71*, 14 (1911). — **2**) BOKORNY, Chem.-Ztg., *27*, 1106 (1903); Zentr. Bakt. II, *12*, 119 (1904); *14*, 527 (1905). — **3**) V. HENRI, Compt. rend., *142*, 97 (1906). P. ACHALME u. BRESSON, Ebenda, *152*, 1420 (1911). — **4**) A. E. VINSON, Botan. Gaz., *43*, 393 (1907). — **5**) E. PANTANELLI, Rend. Accad. Linc. Roma (5), *15*, I, 587 (1906); Ebenda, *16*, II, 419 (1907); Ber. Botan. Ges., *26*, 494 (1908). — **6**) EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *71*, 23 (1911). — **7**) EULER, Arkiv f. Kemi, *3*, Nr. 30 (1910). — **8**) HUDSON, Journ. Industr. and Eng. Chem., *2*, 143 (1910). — **9**) E. BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *152*, 1060 (1911); Journ. Pharm. et Chim. (7), *3*, 569 (1911).

angegriffen wird, scheint nicht korrekt zu sein (1), und es ist offenbar ein anderes Enzym im Hefeextrakt vorhanden, welches auf Amygdalin einwirkt. Selbst α-Äthylglucosid wird nach BOURQUELOT durch Invertin nur bei untergäriger Hefe angegriffen, so daß es auch für dieses Glucosid zweifelhaft ist, ob das Invertin selbst beteiligt ist. So bedarf die Wirkung des Invertins auf glucosidische Bindungen einer erneuten Untersuchung, und vor Erledigung dieser Frage kann auch die Streitfrage bezüglich der synthetischen Wirkung auf Invertzucker nicht entschieden werden.

Das tierische Invertin im Darmsaft unterscheidet sich nach BIERRY (2) von dem Hefeinvertin dadurch, daß es durch Ausdialysieren unwirksam wird, während Pilzinvertin auch im elektrolytfreien Zustande wirksam bleiben soll. Im übrigen ist die Frage nach der Verschiedenheit und Identität der einzelnen Invertine noch nicht spruchreif.

Verarbeitung der Maltose spielt im Leben der Pilze und Bacterien eine ebenso große Rolle wie die Rohrzuckerverarbeitung, und dementsprechend sind Maltose hydrolysierende Enzyme außerordentlich verbreitet. Man bezeichnet sie als Maltase, früher auch weniger gut als „Glucase“ oder „Maltoglucase“. Bei Bacterien wurde in den mehrfach zitierten Untersuchungen von GRIMBERT, KAYSER, FRANKLAND u. a. Resorption von Maltose verbreitet festgestellt, darunter auch bei anaeroben Formen (3). Das von M. WARD und GREEN (4) untersuchte Zuckerbacterium griff hingegen Maltose nicht an. Von den höheren Pilzen sind als Maltose spaltend und verarbeitend bekannt die Arten von Aspergillus und Penicillium (5), Allescheria Gayoni (6), Hormodendron hordei (7), sodann Phycomyces nitens, für den Maltose entschieden die beste Zuckerart darstellt (8), Endomyces (9), und endlich wurde Maltose spaltende Wirkung am Gewebssaft verschiedener Hutpilze durch ZELLNER (10) beobachtet. Weniger gut wird nach HERZBERG durch Ustilago-Arten Maltose ausgenützt (11). Mucor Rouxii wurde von WEHMER als Maltose spaltend und verarbeitend erkannt (12). In der Kulturflüssigkeit von Aspergillus fand BOURQUELOT ein auf Maltose wirksames Enzym ausgeschieden, und von der aus Aspergillus Oryzae bereiteten Takadiastase ist es bekannt, daß sie ein kräftig Maltose spaltendes Enzym enthält (13). Hier dürfte es sich wohl um Sekretionsmaltase handeln. Die interessantesten Verhältnisse bieten die Hefen bezüglich der Maltose dar. Unter den Sproßpilzen sind nicht viele, welche Maltose ungespalten zurücklassen. Die Bier- und Weinhefen (14), ferner Willia anomala (15) sind alle gute

---

1) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 246 (1912). L. MARINO u. SERICANO, Gazz. chim. ital., *37*, I, 45 (1907) halten an der älteren Ansicht fest. — 2) H. BIERRY, Biochem. Ztg., *44*, 415 (1912). — 3) GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 353 (1893); Soc. Biol. (1897), p. 962. FRANKLAND, STANLEY u. FREW, Journ. Chem. Soc. (1891), *1*, 253. Ferner J. BRUCKNER, Soc. Biol, *64*, 765 (1908). WATABIKI, Journ. Med. Research, *20*, 365 (1909). — 4) M. WARD u. GREEN, Proceed. Roy. Soc., *64*, 65 (1899). — 5) BOURQUELOT, Compt. rend., *97*, 1000 (1883); Bull. Soc. Mycol., *9*, IV (1893); Journ. Pharm. et Chim. (6), *2*, 97 (1893). Für Asp. Oryzae: KELLNER, MORI u. NAGAOKA, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 297 (1890). EKMAN, Finska Vet. Soc. Förh., *53*, Nr. 16 (1910). — 6) LABORDE, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 1 (1897). — 7) BRUHNE, Zopfs Beitr., *4*, 1 (1894). — 8) P. LINDNER, Zentr. Bakt. II, *35*, 304 (1912). — 9) L. ROSE, Woch.schr. f. Brauerei, *27*, 525 (1910). — 10) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *30*, 655 (1910). — 11) HERZBERG, Zopfs Beitr., *5*, 1 (1895). — 12) WEHMER, Zentr. Bakt. II, *6*, 353 (1900). WENT u. PRINSEN GEERLIGS, Koch Jahresber. (1894), p. 152. — 13) BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *2*, 97 (1895). — 14) LINDNER u. SAITO, Woch.schr. f. Brauerei, *27*, 509 (1910). — 15) C. J. BOYDEN, Journ. Amer. Chem. Soc., *24*, 993 (1902).

Maltosehefen. Hingegen hat man im S. apiculatus, Ludwigii, exiguus, Zopfii, Marxianus, Kefir (1) Formen kennen gelernt, für welche Maltose unverwendbar ist. Monilia candida bildet hingegen gleichfalls Maltase, ebenso Torularassen (2); in keinem dieser Fälle wird jedoch die Maltase in die Kulturflüssigkeit sezerniert. oder ist leicht im Hefeextrakt zu erhalten. Sie ist überall ein Endoenzym. Schon Digerieren der lebenden Hefe mit Chloroform oder Toluol bringt etwas Maltase durch das Absterben der Zellen zum Austritt, noch besser erhält man sie durch Zerreiben oder Auspressen.

Maltase ist nach älteren Angaben sowohl als nach den letzten Untersuchungen von EULER (3) viel empfindlicher als Invertin, und wird schon durch Chloroform und Toluol deutlich gehemmt, auch liegt das Temperaturoptimum für Maltase nach LINTNER und KRÖBER (3) tiefer als für Invertin. Aspergillusmaltase ist nach HÉRISSEY (4) widerstandsfähiger als Hefemaltase. Bei der Einwirkung von Säuren auf die Maltasewirkung tritt, wie bei Invertin, eine Aktivierung durch geringe Konzentrationen zutage, wobei das H-Ion wohl die Hauptrolle spielt, die Anionen jedoch nicht ganz ohne Einfluß sind (5). Die Kinetik der Maltasewirkung haben besonders HENRI und MLLE PHILOCHE eingehend behandelt, in deren Arbeiten man auch näheres über die hemmende Wirkung von Glucose und Fructose auf diese Reaktion finden wird (6). Eine Vorschrift zur Herstellung haltbarer Maltaselösungen hat CR. HILL (7) gegeben. Die Wirkungssphäre der Maltase wurde früher nicht richtig erkannt, bevor man durch die Untersuchungen von ARMSTRONG und seinen Schülern (8) erfahren hatte, daß das Amygdalin spaltende Enzym der Hefe von Maltase verschieden sei. Das Amygdalin spaltende Hefeenzym ist hingegen identisch mit dem auf α-Methylglucosid einwirkenden Hefeenzym, das seinerseits ebenfalls nicht mit Maltase zu verwechseln ist. BRESSON zeigte, daß Oberhefe α-Methylglucosid spaltet, hingegen Unterhefe nicht, während beide Rassen Saccharose und Maltose vergären. Diese Verhältnisse hat man zu beachten, wenn die von A. CR. HILL entdeckte synthetische Wirkung der Maltase beurteilt werden soll. Hefeextrakt, wie er zur Synthetisierung verwendet wurde, enthält offenbar nicht nur Maltase, sondern auch die α-Glucosidase. Wenn dieselbe auf Traubenzucker einwirkt, so entsteht, wie CR. HILL fand, nicht Maltose, sondern Isomaltose oder das α-Glucosid der Glucose.

BOURQUELOT (9) fand, daß die Maltaseproduktion regulatorisch durch die Art der Kohlenhydraternährung beeinflußt wird, und WENT (10) hat für Monilia sitophila diese Verhältnisse bestätigt. Nicht allein Maltosefütterung

---

1) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *11*, 68 (1892); *15*, 49 (1894). E. FISCHER u. P. LINDNER, Ber. Chem. Ges., *28*, 984 (1895). FISCHER u. THIERFELDER, Ebenda, *27*, 2031 (1894). AMTHOR, Ztsch. physiol. Chem., *12*, 563 (1888). STECKHOVEN, Koch Jahresber. (1891), p. 136. ARTARI, Ebenda (1897), p. 101. — 2) A. BAU, Ebenda (1892), p. 108. FISCHER u. LINDNER, Ber. Chem. Ges., *28*, 3034 (1895). WENT, Koch Jahresber. (1894), p. 152; Jahrb. wiss. Botan., *36*, 611 (1901). Für Torula: HARTMANN, Woch.schr. f. Brauerei, *20*, 113 (1903). — 3) H. EULER u. KULLBERG, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 85 (1911). FISCHER, Ber. Chem. Ges., *28*, 1429 (1895). LINTNER u. KRÖBER, Ebenda, p. 1050. BOKORNY, Zentr. Bakt. II, *9*, 775 (1902). — 4) HÉRISSEY, Soc. Biol. (1896), p. 915. — 5) W. KOPACZEWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *80*, 182 (1912); Biochem. Ztsch., *44*, 349 (1912). — 6) V. HENRI u. PHILOCHE, Soc. Biol. (Juli 1904). CH. PHILOCHE, Journ. de Chim. phys., *6* (1908); Compt. rend., *138*, 1634 (1904). — 7) A. CR. HILL, Journ. Chem. Soc., *73*, 634 (1898). — 8) ARMSTRONG u. HORTON, Proceed. Roy. Soc., *82*, B, 349 (1910). CALDWELL u. COURTAULD, Ebenda, *79*, B, 350 (1907). BRESSON, Compt. rend., *151*, 485 (1910). — 9) BOURQUELOT, l. c. — 10) WENT, Jahrb. wiss. Botan., *36*, 611 (1901).

fördert die Maltaseproduktion, sondern auch Raffinose, Dextrin usw., aber nur wenn die angewendete Konzentration keine zu hohe ist.

Hinsichtlich Verarbeitung von Isomaltose liegen nur einige Angaben für Hefen vor (1). Im allgemeinen wird dieses Disaccharid vergoren, doch viel langsamer als die Maltose, und es gibt selbst Hefen, welche wohl die Maltose, nicht aber Isomaltose angreifen. Als dasjenige Enzym, welches die Isomaltose spaltet, wird am ehesten die α-Glucosidase in Betracht kommen.

Die Verarbeitung der Trehalose und die enzymatische Spaltung dieses Zuckers hat wegen der großen Verbreitung der Trehalose in den höheren Pilzen spezielles Interesse, und es haben BOURQUELOT und HÉRISSEY (2) das allgemeine Vorkommen einer Trehalase in Pilzgeweben gezeigt. Aspergillustrehalase wird erst bei 63° zerstört und kann daher von der leichter zersetzlichen Maltase abgetrennt werden. Sie läßt sich auch aus dem Wasserextrakt des Schimmelpilzes durch Alkohol fällen. Verdünnte Säuren aktivieren auch dieses Enzym. Trehalosespaltung ist ferner für Monilia durch WENT, und für Allescheria Gayoni durch LABORDE nachgewiesen. Aus Hefe konnte bisher keine Trehalase isoliert werden (3). Bei Bacterien konnte KAYSER für manche Milchsäurebildner Trehaloseverarbeitung nachweisen, während der anaerobe Bac. orthobutylicus nach GRIMBERT Trehalose unberührt läßt (4). Grünmalzdiastase spaltet nach Befunden von E. FISCHER die Trehalose merklich, ohne daß entschieden wäre, welches der Enzyme hierbei in Frage kommt.

Die Verarbeitung der Melibiose, des aus Raffinose durch Fructoseabspaltung erhaltenen Disaccharides wird von den Brauereihefen im allgemeinen nicht vollzogen. Nach BAU (5) lassen Oberhefen Melibiose unverändert, während die Unterhefe Frohberg Melibiose spaltet. Die Melibiase, wie das hier wirksame Enzym genannt wurde, läßt sich mit Wasser aus Frohberghefe auslaugen, doch geht davon nicht viel in Lösung, und es ist besser, die Hefe unter Toluolzusatz mit der Melibiose zu digerieren, wenn man Melibiase feststellen will (6). Melibiase ist nach BAU (7) gegen chemische Einflüsse widerstandsfähiger als Maltase. DIENERT gab an, daß man Hefen an Melibiosedarreichung akklimatisieren kann (8).

Bei Aspergillus niger fanden BOURQUELOT und HÉRISSEY (9) Spaltung und Verarbeitung von Gentiobiose und es wurde als das wirksame Enzym damals Emulsin angesehen. Die Aspergillusmaceration spaltet ferner nach den Feststellungen von BERTRAND und seiner Mitarbeiter (10) das aus Cellulose darstellbare Disaccharid Cellobiose. Die

---

1) A. BAU, Woch.schr. f. Brauerei (1894), Nr. 43. C. J. LINTNER, Ztsch. ges. Brauwesen, *15*, 106. KRIEGER, Koch Jahresber. (1893), p. 146, PRIOR, Zentr. Bakt. II, *1*, 432 (1895). — 2) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *139*, 874 (1904). Lycoperdon: BLANKSMA, Chem. Weekbl., *10*, 96 (1913). — 3) A. BAU, Woch.schr. f. Brauerei (1899), p. 305. KALANTHAR, Ztsch. physiol. Chem., *26*, 97 (1898). E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *27*, 1429 (1895). — 4) E. KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 737 (1894). GRIMBERT, Ebenda, 7, 353 (1893). — 5) A. BAU, Chem.-Ztg., *19*, 1873 (1895). GILLOT, Chem. Zentr. (1902), *II*, 811; (1903) *I*, 242. P. LINDNER, Woch.schr. f. Brauerei, *28*, 561 (1911). — 6) E. FISCHER u. LINDNER, Ber. Chem. Ges., *28*, 3034 (1895); Woch.schr. f. Brauerei (1895), p. 959; Zentr. Bakt. II, *1*, 889 (1895). — 7) A. BAU, Ztsch. Spiritusindustr., *27*, 2 (1904). — 8) DIENERT, Compt. rend., *129*, 63 (1899). — 9) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Ebenda, *135*, 399 (1902). — 10) G. BERTRAND u. HOLDERER, Compt. rend., *149*, 1385 (1909; *150*, 230; *151*, 402 (1910; Ann. Inst. Pasteur, *24*, 180 (1910). BERTRAND u. COMPTON, Compt. rend., *153*, 360 (1911); Bull. Soc. Chim. (4), 7, 995 (1910).

hierbei mitwirkende Cellase ist ein Enzym, welches von Emulsin bestimmt verschieden ist; sie entfaltet die beste Wirkung bei einer H·-Ionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-6}$. Von Bacterien spaltet Azotobacter die Cellobiose (**1**).

Verarbeitung von Milchzucker ist nicht nur auf die Mikrobenflora der Milch beschränkt, sondern ist in weitem Umfange bei Bacterien und höheren Pilzen möglich. Die bei der Milchzuckerspaltung mitwirkenden Enzyme werden als Lactasen bezeichnet. Bei Bacterien ist die Produktion von Lactase direkt noch nicht nachgewiesen, doch muß sie vorkommen, da Milchzucker sehr häufig und glatt verarbeitet wird. In erster Linie sind die zahlreichen Milchsäurebacterien hier zu nennen (**2**), dann die anaeroben Buttersäuregärer, jedoch nicht die Essigbacterien, der Bac. boocopricus von EMMERLING (**3**), die von POOL (**4**) untersuchte Sarcina. Bact. coli vermag sich an die Verarbeitung von Lactose zu gewöhnen (**5**). Von höheren Pilzen werden als Verarbeiter von Milchzucker angegeben Oidium lactis (**6**) aber nicht Oidium albicans, manche Torulaarten (**7**), Allescheria Gayoni (**8**) und Hormodendron hordei (**9**). Sodann können sich einige Arten von Rhizopus (**10**) sowie Penicillium digitatum (**11**) von Milchzucker ernähren. Hingegen wurden Mucor racemosus, Chlamydomucor Oryzae, Ustilago mit negativem Ergebnis untersucht (**12**). Milchzucker verarbeiten aber noch Cladosporium (**13**) und Mucor Rouxii (**14**). Daß manche Hefen Milchzucker vergären können, wurde schon 1837 durch HESS (**15**) gezeigt, doch sind die gewöhnlichen Brauerei- und Brennereihefen, wie FISCHER und LINDNER durch genaue Untersuchungen gezeigt haben (**16**), nur in ganz vereinzelten Fällen imstande, Milchzucker zu verarbeiten, und auch Schizosaccharomyces octosporus ist nach BEIJERINCK (**17**) kein Lactose verarbeitender Pilz. Hingegen wirken gut auf Milchzucker ein Sacch. Kefir, tyrocola, fragilis, lactis von ADAMETZ, acidi lactici von GROTENFELD und andere weniger gut bekannte Milchzuckerhefen (**18**). Da die entstehende Galactose im Vergleich zur Glucose nur sehr langsam vergoren wird, so vollzieht sich die Assimilation der Lactose in vielen Fällen nicht unter dem gewöhnlichen Bilde der Hefegärung, sondern der Milchzucker verschwindet allmählich, ohne daß in der Kultur auffällige Erscheinungen wahrnehmbar wären (**19**).

---

1) A. KOCH u. SEYDEL, Zentr. Bakt., *31*, 567 (1911). — **2**) P. HAACKE, Arch. Hyg., *42*, 16 (1902). ADAMETZ, Zentr. Bakt. II, *1*, 465 (1895). MARGAILLAN, Compt. rend., *150*, 45 (1910). — **3**) EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *29*, 2726 (1896). — **4**) J. F. POOL, Pharm. Weekbl., *44*, 664 (1907). — **5**) R. BURRI, Zentr. Bakt. II, *28*, 321 (1910). Vgl. auch THAYSEN, Mitteil. Lebensmitt.-Unters. u. Hyg., *3*, 342 (1912). — **6**) LANG u. FREUDENREICH, Koch Jahresber. (1893), p. 184. — **7**) H. WILL, Ztsch. ges. Brauwes., *33*, 309 (1910). — **8**) LABORDE, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 1 (1897). — **9**) K. BRUHNE, Zopfs Beitr., IV, p. 1 (1894). — **10**) NAKAZAWA, Zentr. Bakt. II, *24*, 482 (1909). HANZAWA, Mycol. Zentr., *1*, 76 (1912). — **11**) CH. THOM, Studies of Spec. of Penicillium Dept. Agric. (Washington 1910). — **12**) A. FITZ, Ber. Chem. Ges., *9*, 1352 (1876). WENT u. PRINSEN GEERLIGS, HERZBERG in ihren mehrfach zitierten Arbeiten. — **13**) GROTENFELD, Fortschr. Med. (1889), Nr. 4. — **14**) WEHMER, Zentr. Bakt. II, *6*, 353 (1900). — **15**) H. HESS, Pogg. Ann., *41*, 194 (1837). — **16**) E. FISCHER u. THIERFELDER, Ber. Chem. Ges., *27*, 2031 (1894). LINDNER u. SAITO, Wochschr. f. Brauerei, *27*, 509 (1910). LINDNER, Ebenda, *28*, 561 (1911). — **17**) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. *15*, 49 (1894). — **18**) DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *1*, 573 (1887). ADAMETZ, Zentr. Bakt., *5*, 116 (1889). MARTINAUD, Compt. rend., *108*, 1067 (1889). KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *5*, 395 (1891). SCHUURMANS-STEKHOVEN, Just Jahresber. (1891), *I*, 201. BOCHICCHIO, Zentr. Bakt., *15*, 546 (1894). MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, *18*, 11 (1903). HEINZE u. E. COHN, Ztsch. Hyg., *46*, 286 (1904). — **19**) Vgl. EULER u. PALM, Ztsch. physiol. Chem., *81*, 59 (1912).

E. Fischer (1) war der erste, welcher Versuche über die Hefelactase angestellt hat, und bewies, daß sowohl ein wässeriger Auszug aus der mit Glaspulver zerriebenen Hefe als auch die unzerkleinerte Hefe unter Toluolzusatz auf Milchzucker einwirkt. Eine völlige Trennung der Lactase vom Invertin konnte damals noch nicht erreicht werden. Hefelactase aus Kefir ist resistenter als Hefemaltase und läßt sich aus ihrer wässerigen Lösung mit Alkohol fällen. Ein Acetondauerpräparat aus Milchzuckerhefe vergor in Versuchen von Buchner (2), Lactose ebenso rasch wie Traubenzucker, auf Rohrzucker war es aber nur spurenweise wirksam. Fischer stellte sodann fest, daß ein Extrakt aus Mandeln den Milchzucker spaltet. In der Folge war es nicht leicht, die Frage zu beantworten, welcher Anteil des Emulsins für die Milchzuckerspaltung in Betracht kommt. Hier war die Beobachtung von Bourquelot von Wichtigkeit, daß Enzympräparate aus Aspergillus wohl auf Amygdalin, nicht aber auf Lactose einwirken (3). Deshalb muß wohl im Mandelextrakt ein Gemisch von mehreren Enzymen vorliegen, was Armstrong sodann endgültig bewiesen hat (4).

Nach den Befunden von Armstrong wird Kefirlactase durch Galactose, die Mandellactase hingegen durch Glucose stärker gehemmt. Armstrong unterscheidet daher beide Enzyme als Galactolactase und Glucolactase (5). Aspergillus soll nach Pottevin (6) durch Kultur auf Lactosenährboden dazu gebracht werden können, ein Lactose spaltendes Enzym zu produzieren. Dann wirkt er auf β-Methylgalactosid ein. Auf α-Methylgalactosid gezüchtet soll er nur dieses zerlegen. Die Aktivität der Hefelactase wurde von Porcher vergleichend untersucht (7). Bourquelot (8) gelang die Synthese von β-Äthylgalactosid durch Kefirlactase. Die Empfindlichkeit des Enzyms gegen Alkohol und Säuren berühren Angaben von Bokorny (9).

Spaltung von Glucosiden ist für die saprophytisch lebenden Bacterien und Pilze bei der großen Verbreitung solcher Stoffe zur Ausnützung des in abgestorbenen Pflanzen enthaltenen Materials von großer Bedeutung. Dabei kommt es allerdings meist nur auf die Gewinnung des Glucosidzuckers an, da die Paarlinge gewöhnlich nur einen geringen Nährwert haben. Zweifellos werden bei Bacterien glucosidspaltende Enzyme sehr häufig produziert, wenngleich Erfahrungen hierüber erst in geringerer Zahl vorliegen. Fermi und Montesano (10) fanden einige der von ihnen untersuchten Bacterien auf Amygdalin wirksam; bezüglich des Bact. coli gehen die Meinungen auseinander (11), Typhusbacillen sollen Amygdalin und Arbutin nicht spalten. Dabei tat es nichts zur Sache, ob anderweitig Zucker geboten war oder nicht. Nach Hinkins (12) wird Triacetylglucose durch Bacterien gespalten. Besser untersucht sind die

---

1) E. Fischer, Ber. Chem. Ges., *27*, 3479 (1894). Dienert, Compt. rend., *129*, 63 (1899). — 2) E. Buchner u. Meisenheimer, Ztsch. physiol. Chem., *40*, 170 (1903). — 3) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend., *121*, 693 (1895); *137*, 56 (1903); Journ. Pharm. et Chim. (1903). Armstrong, Proceed. Roy. Soc., *74*, 188 (1904). — 4) Armstrong u. Horton, Proceed. Roy. Soc., *80*, B, 321 (1908). — 5) Armstrong u. Horton, l. c. M. Stephenson, Biochem. Journ., *6*, 250 (1912). — 6) Pottevin, Ann. Inst. Pasteur, *17*, 31 (1903). Lactasen in Pflanzen: Brachin, Journ. Pharm. et Chim. (1904). — 7) Porcher, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1285 (1905). — 8) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend., *155*, 1552 (1912). — 9) Bokorny, Chem. Zentr. (1903), *II*, 1334. — 10) Fermi u. Montesano, Zentr. Bakt., *15*, 723 (1894). Gérard, Journ. Pharm. et Chim. (6), *3*, 233 (1896). — 11) Inghilleri, Zentr. Bakt., *15*, 821 (1894). Gonnermann, Apoth.-Ztg., *21*, 976 (1906); Pflüg. Arch., *113*, 168 (1906). Unwirksam ist ferner Bac. boocopricus: Emmerling, Ber. Chem. Ges., *29*, 2726 (1896). — 12) J. E. Hinkins, Amer. Chem. Journ., *34*, 164 (1905).

Schimmelpilze in ihrem Verhalten zu Glucosiden, wo nach den übereinstimmenden Berichten einer Reihe von Forschern zweifellos viele Glucoside wie Salicin, Helicin, Coniferin, Amygdalin, Quercitrin, Arbutin, Saponin, Glycyrrhizin u. a. aufgespalten werden können (1). Doch sind die Fähigkeiten nicht gleich, so daß Allescheria wohl Amygdalin und Coniferin, nicht aber Salicin spaltet, wie LABORDE zeigte. Bei Oidium fructigenum und Penicillium ist die Enzymproduktion nach BEHRENS nicht an die Gegenwart eines spaltbaren Glucosides gebunden. Nach HÉRISSEY wird bei Aspergillus die Enzymmenge umso geringer, je mehr sich der Pilz der Conidienreifung nähert. Das Enzym schwindet bei reichlicher Ernährung und tritt beim Hungern wieder auf (2). Mutterkorn enthält gleichfalls Amygdalin zerlegendes und CNH bildendes Enzym (3), ferner ebenso Coprinusarten (4). Glucosidspaltendes Enzym fand BOURQUELOT (5) auch in einer Reihe von baumbewohnenden Hutpilzen, wogegen es in Erdpilzen vermißt wurde. KOHNSTAMM (6) bestätigte das Vorkommen solcher Enzyme in baumparasitischen Pilzen, wo offenbar bei der Ausnützung der Zellmembranstoffe im Holze esterartige Kohlenhydratbindungen (Hadromal-Celluloseester) zerstört werden müssen. HEUT (7) fand ferner in Flechten glucosidspaltende Enzyme, und zwar soll Peltigera, auf Rinden wachsend, solches Enzym hervorbringen, während es bei Exemplaren vom Erdboden vermißt wird. Schließlich sind auch in Hefen glucosidspaltende Enzyme enthalten.

Die Natur dieser Enzyme ist in vielen Fällen noch zweifelhaft. Gewöhnlich spricht man von Emulsin, wobei es dahingestellt bleiben muß, ob diese Identifizierung gerechtfertigt ist, und zu beachten bleibt, daß der Emulsinbegriff nicht überall in derselben Bedeutung genommen wird. Das Enzym aus Polyporus sulfureus, welches BOURQUELOT (8) untersuchte, wirkt auf dieselben Glucoside ein, wie Aspergillusenzym: Amygdalin, Salicin, Coniferin, Arbutin, Aesculin, Helicin, Populin, Phloridzin werden gespalten, nicht aber das Solanin, Hesperidin, Convallamarin, Convolvulin und Lactose. Vom Mandelemulsin ist es dadurch verschieden, daß es etwas auf Populin und Phloridzin einwirkt. Man weiß natürlich nicht, ob man nicht ein Gemisch von mehreren Enzymen vor sich hat. In der Hefe scheint nach den Untersuchungen von HENRY und AULD, sowie von GUIGNARD (9) wirklich Emulsin vorhanden zu sein. Durch Hefe werden gespalten: das Amygdalin, und zwar vollständig unter Blausäurebildung, dann Mandelnitrilglucosid, Salicin, Arbutin, Phaseolunatin; dagegen nicht Digitalin, Quercitrin und Sinalbin. α-Methylglucosid fanden schon FISCHER und THIERFELDER durch Hefe spaltbar (10); das betreffende Enzym muß von Maltase und Invertin verschieden sein, da dieses Glucosid, wie jetzt sicher feststeht, weder von Maltase noch von Invertin zu spalten ist. Im Gegensatze dazu wirkt Aspergillus kaum auf das α-Methylglucosid ein, während er β-Glucosid leicht zerlegt (11).

---

1) GÉRARD, Soc. Biol. (1893), p. 651. BOURQUELOT, Bull. Soc. Mycol. (1893), p. 230. LABORDE, l. c. PURIEWITSCH, Ber. Botan. Ges., *16*, 368 (1898). J. BEHRENS, Zentr. Bakt. II, *3*, 577 (1897). BRUNSTEIN, Beihefte botan. Zeutr., *10*, 1 (1901). — 2) HÉRISSEY, Thèse Paris (1899); Recherches sur l'Emulsine, p. 33. — 3) L. ROSENTHALER, Apoth.-Ztg, *25*, 5 (1910). — 4) J. R. WEIR, Flora, *103*, 263 (1911). — 5) BOURQUELOT, Compt, rend., *117*, 383 (1893); Bull. Soc. Mycol. (1894), p. 49. — 6) PH. KOHNSTAMM, Beihefte botan. Zentr., *10*, 90 (1901). — 7) G. HEUT, Arch. Pharm., *239*, 581 (1901). — 8) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *121*, 693 (1895). — 9) TH. A. HENRY u. AULD, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 568 (1905). GUIGNARD, Bull. Sci. Pharm., *13*, 75 (1906). — 10) E. FISCHER u. THIERFELDER, Ber. Chem. Ges., *27*, 2031 (1894). — 11) A. W. DOX u. NEIDIG, Biochem. Ztsch., *46*, 397 (1912).

Daß unter Umständen bei der Glucosidspaltung durch den lebenden Pilz andere Produkte entstehen, als bei der autolytischen Enzymspaltung, darf nicht überraschen, da sich sekundäre Zersetzungsvorgänge rasch anschließen können. So fand PURIEWITSCH bei der Amygdalinverarbeitung durch Schimmelpilze keine Blausäure, sondern NH_3 gebildet. Bei Chloroformzusatz erscheinen hingegen wie sonst Benzaldehyd und CNH.

Den glucosidspaltenden Enzymen wird auch die Hadromase anzureihen sein, welche nach meinen Befunden (1) bei holzbewohnenden Pilzen die verholzten Zellwände des Substrates zerlegt, unter Abspaltung von Cellulose und des aldehydartigen Hadromals. Feines Holzpulver, mit dem Preßsaft von Merulius und Toluol digeriert, gibt nach einiger Zeit Cellulosereaktionen und gestattet mit Äther viel Hadromal, kenntlich an der starken Reaktion mit Phloroglucin und HCl, auszuziehen.

Die Verarbeitung der bekannten Trisacchariden, in erster Linie der Raffinose, hat für die Bacterien und Pilze in der Natur wohl nie größere Bedeutung. Für einzelne Bacterien, wie den FRIEDLÄNDERschen Pneumoniebacillus, sodann für Aspergillus niger, Monilia sitophila, ferner für manche Hefen ist es bekannt (2), daß sie Raffinose zu spalten vermögen, doch ist die Wirkung besonders bei den Hefen nur eine träge. Auch von Streptocokken wird durch WINSLOW (3) angegeben, daß Raffinose minder gut als die Disaccharide verarbeitet wird. Deshalb ist es leicht möglich, daß kein besonderes Raffinose spaltendes Enzym im Spiele ist, sondern die Spaltung in Melibiose und Fructose, wie sie regelmäßig beobachtet wird, dem Invertin zuzuschreiben ist.

Ein Melezitose hydrolysierendes Enzym wurde von BOURQUELOT in Aspergillus nachgewiesen (4), durch welches der Pilz die Spaltung dieses Trisaccharids in Glucose und Turanose vollzieht. Die letztere vermag er jedoch nicht anzugreifen. Nach TANRET (5) soll Bierhefe auch Turanose sehr langsam zu Glucose aufspalten können. Milchsäurebacterien verarbeiten nach KAYSER Melezitose vollständig unter Bildung von l-Milchsäure (6). Die Gentianose wird nach BOURQUELOT durch die Enzyme von Aspergillus aufgespalten, und möglicherweise ist hierbei ebenfalls nur Invertin im Spiele (7). Sonst sind noch manche Lücken bezüglich der Kenntnisse von dem Verbrauche zusammengesetzter Zuckerarten durch Bacterien und Pilze auszufüllen. Speziell über die Verarbeitung künstlich dargestellter Disaccharide liegen keine Angaben vor.

§ 7.

Verarbeitung hochzusammengesetzter Kohlenhydrate.

Stärke wird Bacterien und Pilzen in der Natur so häufig dargeboten, daß die Fähigkeit sich dieselbe als Nährmaterial durch amylo-

---

1) F. CZAPEK, Ber. Botan. Ges., *17*, 166 (1899). — 2) BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *3*, 390 (1896). A. BAU, Chem.-Ztg., *18*, 1794 (1894); Ztsch. Spiritusindustr. (1894), Nr. 45; Woch.schr. f. Brauerei (1894), Nr. 43. C. SCHEIBLER u. H. MITTELMEIER, Ber. Chem. Ges., *22*, 3118 (1889). BERTHELOT, Compt. rend., *109*, 548. D. LOISEAU, Ebenda, p. 614 (1889). FRANKLAND, STANLEY u. FREW, Journ. Chem. Soc. (1891), *I*, 253. K. ANDRLIK, Chem. Zentr. (1898), *II*, 1273. H. GILLOT, Ebenda (1899), *II*, 129. P. REGENSBURGER, Zentr. Bakt. II, *16*, 289 (1906). — 3) C. E. A. WINSLOW, Proc. Soc. Exp. Biol. New York, *9*, 35 (1912). — 4) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Comp. rend., *125*, 116 (1897); Journ. Pharm. et Chim., *4*, 385 (1897). — 5) G. TANRET, Compt. rend., *142*, 1424 (1906). — 6) E. KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 737 (1894). — 7) BOURQUELOT, Compt. rend., *126*, 1045 (1898).

lytische Enzyme zugänglich zu machen von großer allgemeiner Bedeutung ist.

Die Zersetzung der Stärke beim Stehen von Kleister an der Luft studierte SAUSSURE (**1**) bereits 1819, freilich ohne die mikrobische Natur dieses Vorganges zu erkennen. Später wendeten PRILLIEUX, WORTMANN und KRABBE ihre Aufmerksamkeit den durch Bacterien verursachten Korrosionen von Stärkekörnern zu und WORTMANN isolierte bereits durch Alkoholfällung eine Bakteriendiastase (**2**). Sodann haben besonders die Arbeiten von FERMI (**3**) dargetan, daß die Produktion von Diastase bei Bacterien ein sehr verbreitetes Vorkommnis ist. Man kann die Bacterien zum Nachweise des Enzyms entweder direkt auf Stärkeagar kultivieren, oder bringt eine Aufschwemmung der Mikroben mit Karbolstärkekleister zusammen, mit welchem sie längere Zeit digeriert werden (**4**). Kräftig diastatisch wirkende Bacterien wurden auf Getreidekörnern gefunden (**5**), doch gehören hierher auch eine Reihe von tierpathogenen Formen wie Anthraxbacillen (**6**), Tuberkelbacillen (**7**), Eiterstreptocokken (**8**), sodann viele Milchsäurebildner (**9**) und auch anaerobe Buttersäuregärer (**10**), sowie Darmbacterien (**11**). Auch der Bac. Megatherium sowie der mit ihm verwandte Alinitbacillus sind Diastasebildner (**12**). Dazu kommen die typischen Bewohner stärkehältiger Substrate, wie der Bac. prodigiosus und mesentericus u. a. m. Negative Erfolge bei Darreichung von Stärke ergaben sich u. a. bei Bact. coli (**13**), Eiterstaphylocokken, Pyocyaneus, Essigbacterien (**14**), Bac. boocopricus von EMMERLING und Streptococcus mucosus (**15**). Nach FERMI fehlt die Diastasebildung auf eiweißfreiem Substrate, was wahrscheinlich als pathologische Erscheinung zu deuten ist. Zwei als Glucobacter proteolyticus und peptolyticus beschriebene Darmbacterien erzeugen nach WOLLMAN (**16**) in Kartoffelkulturen Diastase, hingegen nicht in Agarkulturen. Manche Bacterien, wie Bact. tartricus und der FRIEDLÄNDERsche Pneumoniebacillus greifen zwar Dextrine an, vermögen jedoch nicht Stärke aufzulösen (**17**), was man zugunsten der Ansicht verwerten kann, daß die Diastase kein einheitliches Enzym ist, sondern aus einer Amylase und einer Dextrinase zusammengesetzt ist. Auch verarbeitet nach HENNEBERG das Bact. oxydans wohl 1% Dextrin, aber keine Stärke. Von mehreren Seiten wurde berichtet, daß bei bacteriellem Stärkeabbau krystallinische Polysaccharide vom Charakter der Dextrine auftreten. Dahin gehört offenbar das von VILLIERS (**18**) bei Bac. Amylobacter gefundene „Cellulosin“, ein krystallinisches, rechtsdrehendes, nicht redu-

---

1) SAUSSURE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *11*, 379 (1819). — **2**) J. WORTMANN, Ztsch. physiol. Chem., *6*, 287 (1882). E. PRILLIEUX, Bull. Soc. Botan. (1879), p. 31, 187. KRABBE, Jahrb. wiss. Botan., *21*, 58 (1890). BILLINGS, Flora (1900), p. 288. — **3**) CL. FERMI, Zentr. Bakt., *12*, 713 (1892). — **4**) FERMI, l. c. EIJKMAN, Ebenda, I, *29*, 841 (1901). GOTTHEIL, Ebenda, II, *7*, 463 (1901). E. DE KRUYFF, Bull. Dept. Agr. Ind. Néerl., *2*, 1 (1906). — **5**) CAVAZZANI, Zentr. Bakt., *13*, 587 (1893). MARCANO, Compt. rend. (1895). — **6**) MAUMUS, Soc. Biol. (1893), p. 107. — **7**) CL. FERMI, Zentr. Bakt. I, *40*, 187 (1906). — **8**) E. SALOMON, Ebenda, *47*, 1 (1908). — **9**) HUEPPE, Mitteil. kais. Gesundh.amt, *2* (1884). KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, *8*, 737 (1894). — **10**) CHUDJAKOW, Zentr. Bakt. II, *3*, 389 (1898). SCHATTENFROH u. GRASSBERGER, Ebenda, II, *4*, 697 (1899). — **11**) CH. B. SCHMIDT, Schweiz. Woch.schr. Pharm., *49*, 577 (1911). — **12**) B. HEINZE, Zentr. Bakt. II, *8*, 553 (1902). — **13**) CHANTEMESSE u. WIDAL, Koch Jahresber. (1892), p. 80. SCHMIDT, Anm. 11. — **14**) HENNEBERG, Zentr. Bakt. II, *4*, 20 (1898). — **15**) E. SALOMON, Ebenda, I, *47*, 1 (1908). — **16**) E. WOLLMAN, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 610 (1912). — **17**) GRIMBERT u. FICQUET, Soc. Biol. (1897), p. 962. FRANKLAND, STANLEY u. FREW, Journ. Chem. Soc. (1891), *1*, 253. — **18**) A. VILLIERS, Compt. rend., *112*, 435, 536; *113*, 144 (1891). Amylobacter: BREDEMANN, Zentr. Bakt., *23* (1909).

zierendes Kohlenhydrat, welches in kleiner Menge von der genannten Mikrobe bei der Stärkeverarbeitung formiert wird. Sodann hat SCHARDINGER (**1**) bei der Verarbeitung von Weizenstärke durch Bac. macerans krystallisierbare dextrinartige Polysaccharide erhalten, welche rote Jodreaktion geben und nach PRINGSHEIM eine ringartige Struktur besitzen dürften, welche wohl auch in der Stärke selbst anzunehmen sein wird. Die sonstigen Stoffwechselprodukte bei der bacteriellen Stärkeverarbeitung sind im allgemeinen dieselben wie bei der direkten Zuckerdarreichung. Kurze Erwähnung mögen hier nur finden die Amylalkoholbildung aus Stärke durch Bac. amylozymicus von PERDRIX (**2**), die Bildung von Butylalkohol und CO_2 durch BEIJERINCKS Granulobacter butylicus (**3**), dann die Befunde von DUCLAUX (**4**) an Amylobacter butylicus, welcher aus Stärke Essigsäure, Buttersäure, Propylalkohol, Butylalkohol, Äthylalkohol und etwas Aldehyd bildet. Ähnlich verhält sich Amylobacter aethylicus. Mit großer Reserve ist die Angabe FERNBACHS über die Bildung von Dioxyaceton durch Tyrothrix tenuis aufzunehmen (**5**).

Die Sproßpilze zeichnen sich nur selten durch stärkere Wirkung auf Amylum und Dextrine aus, und manche Erfahrungen stehen nicht mit einander im Einklang. Schizosaccharomyces Pombé wurde wegen seiner hervorragend starken Wirkung auf Dextrin geradezu als Dextrin vergärende Hefe bezeichnet (**6**). BEIJERINCK hebt die Dextrinverarbeitung besonders für Saccharomyces acetaethylicus und Mycoderma sphaeromyces hervor (**7**). Nach LINDNER (**8**) ist außer den beiden Schizosaccharomycesarten auch Monilia variabilis und Sachsia suaveolens als dextrinvergärend zu bezeichnen. Bei den Brauereihefen ist die Wirkung auf Dextrin zumindest nicht immer gleich. Von BROWN und MORRIS (**9**) wird Amylodextrin als unverwendbar für S. cerevisiae bezeichnet. HÖRMANN gibt an, daß Sacch. Marxianus, eine Danziger Brauereihefe und Torula pulcherrima am besten wirkten (**10**). Ein krystallisiertes Dextrin wird auch von Schizosacch. Pombé als Stoffwechselprodukt angegeben. Diese Substanz bildet Sphärite, gibt keine Jodreaktion und wird durch Logoshefe angegriffen.

Bei den übrigen Pilzen ist Stärkeverarbeitung und Diastasebildung ganz allgemein nachzuweisen; von den Myxomyceten angefangen, wo bei Fuligo varians schon von WORTMANN Diastase nachgewiesen wurde, bis hinauf zu den baumparasitischen Hutpilzen, deren Mycel in allen Fällen Diastase führen dürfte (**11**). Jedoch scheinen nach HERZBERG die Ustilagoarten keine Diastase zu bilden, und auch für die Oidiumarten haben FERMI und SCHNELL die Verarbeitung von Stärke nicht konstatieren können (**12**). Hormodendron hordei soll nach BRUHNE gleichfalls keine Diastase erzeugen, bildet jedoch auf Dextrinnährboden Säure. Allescheria Gayoni wirkt sowohl auf Stärke als auf Dextrin ein, verarbeitet aber wohl das letztere besser.

---

1) F. SCHARDINGER, Zentr. Bakt., *22*, 98 (1908); *29*, 188 (1911). H. PRINGSHEIM u. A. LANGHANS, Ber. Chem. Ges., *45*, 2533 (1912). — **2**) L. PERDRIX, Ann. Inst. Pasteur (1891), Nr. 5. — **3**) BEIJERINCK, Rec. trav. Pays-Bas, *12*, 141. — **4**) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *9*, 811 (1896). — **5**) FERNBACH, Compt. rend., *151*, 1004 (1910). — **6**) F. ROTHENBACH, Zentr. Bakt. II, *2*, 395 (1896). — **7**) BEIJERINCK, Ebenda, *11*, 68 (1892); II, *1*, 224 (1895). — **8**) P. LINDNER, Woch.schr. f. Brauerei, *27*, 509 (1910); *28*, 393, 541 (1911). — **9**) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. (1889), p. 453. A. MEYER, Stärkekörner (1895), p. 48. — **10**) P. HÖRMANN, Diss. (Münster 1907). Frühere Lit.: MORRIS u. WELLS, Koch Jahresber. (1892), p. 120. LINTNER, Ztsch. angewandt. Chem. (1892), p. 328. MEDICUS u. IMMERHEISER, Ztsch. analyt. Chem., *30*, 665 (1892). E. LAURENT, Koch Jahresber. (1890), p. 54. — **11**) HARTIG, Zersetz. Erschein. d. Holzes (1878), p. 23. PH. KOHNSTAMM, Beihefte botan. Zentr., *10*, 90 (1901). — **12**) E. SCHNELL, Zentr. Bakt., *35*, 37 (1912).

Chlamydomucor Oryzae soll nach PRINSEN GEERLIGS nur Dextrin und nicht Stärke verarbeiten. Die anderen Pilze zersetzen Stärke und Dextrin gleichmäßig gut.

Man kennt allerdings erst von gewissen Schimmelpilzen die amylolytischen Enzyme genauer. Aus Hutpilzen hat man wiederholt Diastase nachgewiesen (**1**), doch scheint nur die Untersuchung von ZELLNER über die Fermente holzbewohnender Pilze etwas näher auf die Sache einzugehen (**2**). Näher bekannt ist besonders die Aspergillusdiastase von niger, glaucus und besonders Oryzae, von der unter dem Namen „Takadiastase" ein haltbares, gut wirksames Präparat im Handel ist, das übrigens eine ganze Reihe von anderen Enzymen enthält (**3**). Auch die Penicilliumarten verzuckern kräftig Stärke. Darunter ist nach GOSIO (**4**) Pen. brevicaule, bei dem man phenolartige Stoffwechselprodukte des Stärkeabbaues für die Erregung der Pellagra verantwortlich machen wollte. Ferner sind energische Stärkeverzehrer die Mucorineen, von denen außer den gewöhnlichen einheimischen Mucorarten M. Rouxii (der früher als „Amylomyces Rouxii" bezeichnete Schimmelpilz), ferner M. Cambodja, M. alternans Erwähnung verdienen (**5**). Das gleiche gilt von Rhizopusarten (**6**). Das Mutterkornsclerotium ist gleichfalls diastasehaltig (**7**).

Die Art der Diastaseproduktion ist bisher nur für Mucor durch PANTANELLI und BRUSCHI (**8**) genauer verfolgt worden. Hier zeigt es sich, daß in der Kulturflüssigkeit zunächst ein Stärke verflüssigendes Enzym erscheint, welches wohl durch echte Sekretion in die Kulturflüssigkeit austritt. Später kommt reichlich Stärke verzuckerndes Enzym und dann auch Proamylase hinzu. Regulatorische Einflüsse scheinen sich auf Diastasebildung besonders häufig geltend zu machen. PFEFFER und KATZ fanden zuerst (**9**), daß reichliche Zuckerdarreichung bei Schimmelpilzen und Bacterien die Diastasebildung hemmt. Schon in 1,5% Rohrzuckerlösung wird von Penicillium Stärke nur sehr wenig konsumiert, und 10—15% Saccharose unterdrückt die Diastasebildung ganz. Traubenzucker, etwas weniger auch Maltose, haben denselben Effekt. Für Mucor gelten nach PANTANELLI ähnliche Beziehungen. KATZ zeigte auch, daß man durch Ausfällen der produzierten Diastase durch Tannin die Enzymbildung beträchtlich steigern kann. Die Stickstoffnahrung hat auf die Diastasebildung nach den Erfahrungen von KATZ, CAVAZZANI und FERMI ebenfalls Einfluß auf die Diastasebildung, wenn auch die Angaben von SAITO (**10**), daß bei Ernährung mit $(NH_4)_2SO_4$ auf stärkefreiem Substrate bei Asperg. Oryzae die Diastase ganz ausbleibt, durch die Untersuchungen

---

1) Z. B. für Lycoperdon bovista: J. BLANKSMA, Chem. Weekbl., *10*, 96 (1913). — **2**) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *30*, 231 (1909). Boletus: EULER, Ark. f. Kemi, *1*, 365 (1906). Polyporus: BULLER, Ann. of Botany, *20*, 51 (1906). Coprinus: WEIR, Flora, *103*, 263 (1911). — **3**) Aspergillus: DUCLAUX, Chimie biolog., p. 193, 195, 220. ATKINSON, Proceed. Roy. Soc., *32*, 299 (1881). BÜSGEN, Ber. Botan. Ges., *3*, LXVI (1885). KELLNER, MORI u. NAGAOKA, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 297 (1889). EFFRONT, Compt. rend., *115*, 1324 (1892). Asp. batatae: SAITO, Zentr. Bakt. II, *18*, 30 (1907). — **4**) GOSIO, Botan. Zentr., *87*, 131 (1901); Gaz. chim. ital., *23*, 136 (1893). Pen. glaucum: GRÜSS, Festschr. f. Schwendener (1899), p. 189. — **5**) Amylomyces: CALMETTE, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 604 (1892). SANGUINETTI, Ebenda, *11*, 264 (1897). VUILLEMIN, Botan. Zentr., *89*, 688; *90*, 159 (1902); Rev. Mycol., *24*, 45 (1902). Cambodja: CHRZACZ, Zentr. Bakt. II, *7*, 326 (1901). Alternans: GAYON u. DUBOURG, Ann. Inst. Pasteur, *1*, 532 (1887). — **6**) NAKAZAWA, Zentr. Bakt., *24*, 482 (1909). — **7**) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *24*, 837 (1909). — **8**) E. PANTANELLI u. BRUSCHI, Ann. di Botan., *8*, 133 (1910). — **9**) PFEFFER, Ber. kgl. sächs. Ges. (1897). J. KATZ, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 599 (1898). — **10**) K. SAITO, Woch.schr. f. Brauerei, *27*, 181 (1910); Zentr. Bakt., *17*, 20 (1906).

von KITA (1) dahin zu modifizieren sind, daß die Diastasebildung da nur eine Verminderung erleidet.

Die chemischen Erfahrungen über Pilzdiastasen beziehen sich fast ausschließlich auf die Takadiastase aus dem japanischen Aspergillus Oryzae. Durch Aussalzen und Dialyse stellten WROBLEWSKI und später MÜNTER daraus reinere wirksame Präparate her (2), und WOHLGEMUTH (3) zeigte, daß diese Diastase sich durch große Resistenz gegen Säuren auszeichnet. $^{n}/_{10}$ Essigsäure fördert, Alkalien hemmen, ebenso Alkaloide (4). EFFRONT hat aktivierende Effekte von Asparagin, Al-Salzen, Phosphaten angegeben (5). Die Wirkung ist nach TAKAMINE (6) innerhalb gewisser Grenzen der Enzymmenge proportional. PHILOCHE hat weitere Versuche zur Kinetik dieser Enzymreaktion angestellt (7). Das Temperaturoptimum wird für Bakteriendiastasen zu 63^0 angegeben (8).

Verarbeitung von Glykogen spielt eine große Rolle im Stoffwechsel der Pilze, indem das Glykogen einen der wichtigsten Reservestoffe bei den niederen und höheren Gliedern dieser Pflanzengruppe darstellt. Leider sind die biochemischen Kenntnisse über die Modalitäten des Glykogenumsatzes noch sehr mangelhaft. Glykogenspaltende Enzyme, die im Tierreiche nachgewiesen sind (9), müssen auch hier, wie bei den Glykogen führenden Bacterien überall vorkommen. Im Hefepreßsaft verschwindet nach BUCHNER (10) das Glykogen rasch. HENNEBERG hat ein besonderes Glykogen lösendes Enzym der Hefe angenommen (11). Da nach den Erfahrungen von KOCH und HOSAEUS (12) Hefe in der Nährlösung enthaltenes Glykogen nicht vergärt, so dürfte die Glykogenase ein typisches Endoenzym sein, und auch das Glykogen nicht hinreichend in die Zellen eindringen. HEINZE (13) hat die Resorption von Glykogen durch Aspergillus näher verfolgt. Vielleicht sind bei den pflanzlichen Glykogenasen die Wirkungssphären auf Stärke und Glykogen nicht so scharf getrennt, wie bei tierischen Enzymen, wo es nach FISCHER in Kellerasseln ein Enzym gibt, welches gar nicht auf Stärke, wohl aber intensiv auf Glykogen wirkt, und das Pankreasferment nach PHILOCHE (14) auf Stärke und Glykogen gleich gut wirkt, während Malzdiastase Glykogen viel schwächer hydrolysiert. Bacterien spalten wohl meist Glykogen. Angegeben ist dies von Bact. coli, Bac. tuberculosis; Bact. oxydans und andere Essigbacterien verarbeiten jedoch nach HENNEBERG Glykogen nicht.

Die enzymatischen Abbauprodukte des Glykogens sind noch sehr wenig bekannt. Sie scheinen denjenigen der Stärkehydrolyse im ganzen analog zu sein, und man hat auch hier Achroodextrine, Isomaltose und Maltose als die entstehenden Intermediärprodukte angegeben (15).

---

1) KITA, Woch.schr. f. Brauerei, *29*, 460 (1912). — 2) WROBLEWSKI, Ber. Chem. Ges., *31*, 1130 (1898). F. MÜNTER, Landw. Jahresber., *39*, Erg.-Bd. III, 298 (1910). — 3) J. WOHLGEMUTH, Biochem. Ztsch., *39*, 324 (1912). — 4) P. E. GÖBEL, Diss. (St. Petersburg 1905). — 5) EFFRONT, Compt. rend., *115*, 1324 (1892). — 6) TAKAMINE, Journ. Soc. Chem. Ind., *17*, 437 (1898). — 7) CH. PHILOCHE, Thèse de Paris (1908); Journ. de Chim. phys., *6* (1908). — 8) FLÜGGE, Mikroorganismen (1896), *I*, 198. — 9) Z. B. W. FISCHER, Hofmeisters Beitr., *3*, 163 (1902). WEINLAND u. RITTES, Ztsch. Biol., *43*, 490 (1902). NEILSON u. TERRY, Zentr. Physiol. (1905), p. 532. — 10) BUCHNER u. RAPP, Ber. Chem. Ges., *31*, 209 (1898). — 11) W. HENNEBERG, Zentr. Bakt. II, *13*, 102 (1904). — 12) A. KOCH u. HOSAEUS, Zentr. Bakt., *12*, 145. LAURENT, Koch Jahresber. (1890), p. 54, ebenso HEINZE, fanden hingegen Assimilation von Glykogen durch Hefe. — 13) B. HEINZE, Zentr. Bakt. II, *12*, 180 (1904). — 14) CH. PHILOCHE, Soc. Biol., *59*, 260 u. 263 (1905). — 15) KÜLZ u. J. VOGEL, Ztsch. Biol., *31*, 108 (1894). CLAUTRIAU, Étude chim. du Glycogène chez les Champignons, Bruxelles (1895), p. 49.

Die Verarbeitung von Inulin wurde nur bei einigen Schimmelpilzen näher studiert. Aspergillusarten, auch Rhizopus, pflegen Inulin leicht zu assimilieren (1). Ferner ist für Ustilago durch GRÜSS (2), sowie für Hormodendron hordei Verbrauch von Inulin angegeben. Hingegen soll Hefe Inulin nicht vergären, wenn man nicht künstlich Inulin spaltendes Ferment hinzufügt. Die von TANRET in Topinamburknollen als Begleitkohlenhydrate des Inulins aufgefundenen Stoffe Synanthrin und Helianthin sollen von Hefe assimilierbar sein. BOURQUELOT (3) hat zuerst aus Aspergillus ein auf Inulin wirksames Enzym gewonnen, welches sich mit Alkohol fällen ließ und durch seine Temperaturresistenz von der Trehalase zu trennen war. BOSELLI (4) fand, daß die Inulase unter allen Bedingungen produziert wird und leicht in die Kulturflüssigkeit diffundiert, während DEAN (5) das Enzym nur in den Hyphenzellen als Endoenzym beobachten konnte. Inulase wirkt am besten in schwachsaurer Lösung, und ihr Aciditätsoptimum liegt um so tiefer, je höher die Temperatur gehalten wird. Bei Morchellamycel ist FROU (6) die Aufnahme von Inulin und Amylum festzustellen gelungen. Zweifellos werden ferner viele Bacterien imstande sein Inulin zu verarbeiten. Von den Essigbacterien gibt aber HENNEBERG an, daß sie 1% Inulinlösung unberührt lassen, und ebenso konnte die von POOL (7) studierte Gärungssarcina Inulin nicht assimilieren.

Die Verarbeitung von Zellwandkohlenhydraten durch Bacterien und Pilze spielt überall dort, wo sich, wie im Humusboden oder im Grundschlamm von Süßwasserbecken, Pflanzenreste reichlich ansammeln, in der Natur eine außerordentlich wichtige Rolle, und es gehören diese Prozesse zu den wichtigsten Teilerscheinungen der Humusbildung (8). Die verarbeiteten Stoffe sind sehr verschieden: es handelt sich einmal um leichter spaltbare Derivate von Pentosen und Hexosen, die man als Hemicellulosen zusammenzufassen pflegt, sodann um die Pectinsubstanzen, die schwerer spaltbare echte Cellulose, endlich um die verholzten, verkorkten und cuticularisierten Zellmembranen. Wir werden selbstredend hier überall die Mitwirkung von Enzymen zu erwarten haben, wenn diese Stoffe aufgeschlossen werden sollen. So wird aber auch ein jeder parasitischer Pilz, welcher in das Innere der Gewebe des Wirtes einzudringen hat, dies nur durch Vermittlung zellhautlösender Enzyme vermögen, außer der von ihm aufgebrachten mechanischen Arbeitsleistung beim Einbohren. Die zellhautlösenden Enzyme kennt man erst sehr unvollkommen. Immerhin kann man schon drei Gruppen unterscheiden. Die Cytase wirkt hauptsächlich auf Hemicellulosen, die Pectinase auf Pectinstoffe und die Cellulase auf die den Cytasen unzugängliche Cellulose der Zellmembranen.

Auf Lösungsvorgänge an Zellmembranen durch Bacterien wurde 1850 MITSCHERLICH (9) zuerst aufmerksam, der die Auflösung der Zellwände bei faulenden Kartoffeln wahrnahm. REINKE und BERTHOLD (10) bahnten

---

1) SAITO, Zentr. Bakt. II, *18*, 30 (1907). HANZAWA, Mycol. Zentr., *1*, 76 (1912). — 2) GRÜSS, Ber. Botan. Ges., *20*, 213 (1902). — 3) E. BOURQUELOT, Compt. rend., *116*, 826 u. 1143 (1893). — 4) J. BOSELLI, Ann. Inst. Pasteur, *25*, 695 (1911). — 5) A. L. DEAN, Botan. Gaz., *35*, 24 (1903). — 6) G. FROU, Compt. rend., *140*, 1187 (1905). — 7) J. F. A. POOL, Pharm. Weekbl., *44*, 664 (1907). — 8) Vgl. u. a. O. BAIL, Zentr. Bakt. II, *9*, Nr. 13—18 (1902). — 9) MITSCHERLICH, Berlin. Ak. (1850), p. 102; Lieb. Ann., *75*, 305 (1850). Er beobachtete auch bereits die Lösung der Reservecellulose bei der Getreidekeimung. — 10) REINKE u. BERTHOLD, Zersetz. d. Kartoffeln durch Pilze (1881). Später E. KRAMER, Österr. landw. Zentr. (1891), p. 11. WEHMER, Ber. Botan. Ges., *16*, 172 (1898); Zentr. Bakt. II, *4*, 694 (1898).

1881 die richtige Erkenntnis des Vorganges durch die Feststellung an, daß bei diesem Prozesse Buttersäurebildner tätig sind. Cellulosegärungen wurden nun überall in ähnlicher Weise gefunden: im Dünger und Stroh durch DÉHÉRAIN und GAYON (1) und durch TAPPEINER auch im Darm der Pflanzenfresser, wo das Auftreten von Methan und Wasserstoff nun auf die Cellulosezersetzung zurückgeführt wurde (2). POPOFF hatte bereits 1875 die Sumpfgasgärung im Kloakenschlamme mit den Zersetzungsprozessen im Darme verglichen (3). Wir wissen heute, daß in allen diesen Fällen Bacterien die Cellulose zersetzen, im Coecum des Pferdes ebensowohl wie im Schlamme und Dünger. VAN TIEGHEM führte die Cellulosezersetzung auf seinen seither als Sammelart erkannten Bac. amylobacter zurück, dessen Natur als Buttersäurebildner durch VAN TIEGHEM und PRAZMOWSKI erkannt worden ist (4). Die ersten umfassenden chemischen Untersuchungen über den Vorgang der Cellulosegärung verdankt man HOPPE-SEYLER (5). In einem Gemenge von Flußschlamm oder Erde und sterilisiertem Filtrierpapier mit sterilisiertem Wasser wurden in 4 Jahren 15 g Cellulose zersetzt. Die Gärungsprodukte waren neben unwesentlichen Mengen organischer Zersetzungsstoffe CO_2 und Methan. Zucker war nicht nachzuweisen, vielleicht waren aber dextrinartige Stoffe vorhanden. Luftzutritt war zu diesem Prozesse nicht notwendig. Bei Lüftung entstand mehr CO_2 und weniger CH_4. HOPPE-SEYLER stellte die Ansicht auf, daß die Cellulose zunächst in Glucose übergeführt wird und diese nach dem Schema $C_6H_{12}O_6 = 3\,CO_2 + 3\,CH_4$ die erwähnten Endprodukte gibt (6). Ob vielleicht Essigsäure als Intermediärprodukt entsteht und diese nach der Gleichung $C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_4$ zerfällt, wurde unentschieden gelassen.

VAN SENUS (7) war der erste Forscher, welcher daran dachte, daß die Mittellamelle der Zellhaut durch Bacterien auch allein oder wenigstens zuerst angegriffen werden könne, womit man das Zerfallen der Gewebe bei der Zersetzung in Zusammenhang bringen kann. Er faßte die anaerobe Zersetzung der Mittellamellensubstanz als Buttersäuregärung auf und gab als die entstehenden Produkte CO_2, CH_4, H_2, Butter- und Essigsäure, Spuren höherer Fettsäuren, Alkohol und Aldehyd an. Ferner ist durch VAN SENUS die erste Angabe über ein isolierbares Enzym, welches Zellmembranen verändert, geliefert worden. Er fällte die Kulturflüssigkeit der Bacterien mit Alkohol und löste den Niederschlag in Wasser; die erhaltene Lösung brachte die Zellwände von Bohnenkeimblättern zur Quellung und Lösung. Wir nennen diese Enzyme Cytasen.

Die eigentliche Cellulosegärung hat sodann besonders OMELIANSKI (8) in umfassender Weise studiert. Er stellte zunächst fest, daß der 1865 durch TRÉCUL beschriebene und von VAN TIEGHEM mit der Cellulosezersetzung in Verbindung gebrachte Bac. amylobacter nur eine Sammelart ist und nichts

1) DÉHÉRAIN u. GAYON, Compt. rend., *98*. HÉBERT, Ebenda, *115*, 1321 (1892). — 2) H. TAPPEINER, Ber. Chem. Ges., *14*, 2375 (1881); *15*, 999 (1882); *16*, 1734 (1883); Ztsch. physiol. Chem., *6*, 432 (1382); Ztsch. Biol., *24*, 105 (1887). A. SCHEUNERT, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 9 (1906). H. v. HOESSLIN u. LESSER, Ztsch. Biol., *54*, 47 (1910). — 3) B. POPOFF, Pflüg. Arch., *10*, 113 (1875). — 4) PH. VAN TIEGHEM, Bull. Soc. Botan. (1879), p. 25; Compt. rend., *88*, 25; *89*, 5 (1879). PRAZMOWSKI, Botan. Ztg. (1879), p. 409. — 5) HOPPE-SEYLER, Ber. Chem. Ges., *16*, 122 (1883); Ztsch. physiol. Chem., *10*, 201 u. 401 (1886); *11*, 257 (1887). — 6) J. BOEHM, Ber. Chem. Ges., *8*, 634 (1875). — 7) A. H. VAN SENUS, Koch Jahresber. (1890) p. 136. Auch KRABBE, Jahrb. wiss. Botan., *21* (1890). — 8) W. OMELIANSKI, Compt. rend., *121*, 653 (1895); *125*, 970 u. 1131 (1897); Zentr. Bakt. II, *8*, 193 (1902); Arch. Sci. biol., *7*, 411; *9*, Nr. 3 (1900); *12*, Nr. 2 (1905); Zentr. Bakt. II, *11*, 370 u. 703 (1903); *15*, 673 (1906); *36*, 339 (1912); Lafars Handb., *3*, 425. MAZÉ, Koch Jahresber., *14*, 457 (1903).

mit der echten Cellulosegärung zu tun hat. Hingegen war ein aus Newaschlamm isolierter anaerober dünner Bacillus auf Cellulose sehr wirksam. Zugleich stellte sich heraus, daß der Prozeß nicht einheitlich ist, sondern aus zwei Teilvorgängen besteht. Der eine Vorgang entwickelt reichlich Methan und wurde als Methangärung bezeichnet. Diese tritt nur ein, wenn man für eine rasche Entfernung der gebildeten Säure Sorge trägt und formiert außer CH_4 noch CO_2, viel Essigsäure und wenig Buttersäure. Wahrscheinlich ist die Essigsäure hier als Intermediärprodukt aufzufassen. Der zweite Prozeß wurde als Wasserstoffgärung bezeichnet. Er bildet wechselnde Mengen CO_2, H_2, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und eine Spur Ameisensäure. Die Bacillen beider. Gärungen sind einander sehr ähnlich. Sie haben endständige Sporen, die Wasserstoffgärungsmikrobe gibt Blaufärbung mit Jod, die andere nicht. Durch kurzdauerndes Erhitzen des Impfmateriales konnte OMELIANSKI die Vorgänge der Wasserstoff- und der Methanvergärung trennen, indem die Inkubationszeit beider Gärungen verschieden lang ist. Die Methangärung scheint nicht auf Cellulose beschränkt zu sein, sondern kommt auch bei Pentosanen vor und ferner auch bei proteinartigen Materialien, wie Leim und Wolle. Wahrscheinlich ist nur die Essigsäurebildung eine Vorbedingung. Nach SÖHNGEN (**1**) werden übrigens auch die Kalksalze der höheren Glieder der Essigsäurereihe bis Calciumcaprinat von Bacterien unter Bildung von CH_4, CO_2 und $CaCO_3$ gespalten, vorausgesetzt, daß sie eine gerade Zahl von C-Atomen haben.

Es gibt aber offenbar auch eine Menge von aeroben Vorgängen, bei denen Cellulose durch Bacterien umgesetzt wird. Für denitrifizierende Formen hat dies zuerst VAN ITERSON (**2**) beobachtet; es scheinen sodann auch die stickstoffixierenden Bacterien des Erdbodens, wie Azotobacter, an solchen Prozessen beteiligt zu sein (**3**), sowie noch andere Bodenbacterien (**4**). Nach KROULIK (**5**) sind thermophile, Cellulose verarbeitende Bacterien mit einem Temperaturoptimum von 60—65° C in Mistbeeterde usw. sehr verbreitet. Darunter befinden sich aerobe und anaerobe Formen. Die produzierten Gase bestehen aus CO_2 und H_2; Methan fehlt. Auch Wasserbacterien gehören hierher, wie die von MERKER (**6**) beschriebenen auf Elodeablättern parasitisch lebenden Microcockenformen.

Die chemische Natur dieser Vorgänge ist offenbar zunächst immer die Hydrolyse der Cellulose zu Glucose und die sekundäre Weiterverarbeitung des Zuckers zu den charakteristischen Produkten. Doch ist Zucker erst in wenigen Fällen gefunden. Nach PRINGSHEIM entsteht nachweislich Cellobiose, die man auch beim künstlichen Celluloseabbau als Zwischenprodukt erhalten hat. Enzympräparate wurden in neuerer Zeit aus celluloselösenden Bacterien nicht dargestellt. Es ist wahrscheinlich, daß mindestens zwei Enzyme mitwirken, von denen das eine die Cellobiose spaltende Cellase ist, die Cellobiose ihrerseits jedoch durch ein anderes Enzym formiert wird.

Die Untersuchungen über Cytasen wurden von WINOGRADSKY und FRIBES weiter geführt (**7**), welche aus der Flachsröste einen aeroben Spalt-

---

1) N. L. SÖHNGEN, Diss. Delft (Juli 1906). — **2**) C. VAN ITERSON jun., Zentr. Bakt., *11*, 689 (1904); Akad. Amsterdam (1903), p. 807. H. PRINGSHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *78*, 282 (1912). — **3**) H. PRINGSHEIM, Zentr. Bakt., *23*, 300 (1909); *26*, 222 (1910). A. KOCH, Ebenda, *27*, 1 (1910). — **4**) CHRISTENSEN, Ebenda, *27*, 449 (1910). KELLERMAN u. MAC BETH, Ebenda, *34*, 63 u. 485 (1912). — **5**) A. KROULIK, Zentr. Bakt. II, *36*, 339 (1912). — **6**) E. MERKER, Ebenda, *31*, 578 (1911). Darmbacterien: DISTASO, Soc. Biol., *70*, 995 (1911). PORCHER, Ebenda (1910), p. 150. — **7**) S. WINOGRADSKY u. V. FRIBES, Compt. rend., *121*, 742 (1895). L. MARMIER, Miscellanés biol. déd. au Prof. GIARD (1899), p. 440.

pilz isolierten, der Cellulose oder arabisches Gummi nicht angreift, jedoch die Pectinstoffe der Mittellamelle rasch löst. Solche auf Pectinstoffe wirksame Mikroben entdeckte sodann auch BEHRENS (1) bei der Wasserröste des Hanfes und BEIJERINCK und VAN DELDEN bei der Leinröste (2). Diese Bacterien müssen über ein Enzym verfügen, welches Pectin hydrolysiert. BEHRENS hat solche Enzyme unter dem Namen Pectosinasen zusammengefaßt. Der Granulobacter pectinivorus der Leinröste verzuckert zunächst das Pectin und erzeugt sekundär Wasserstoff, CO_2 und Buttersäure. Hingegen bildet nach SCHARDINGER (3) der Bac. macerans bei Pectingärung Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Aceton in größerer Menge. Pectinverzehrende Bacterienformen dürften auch verschiedene Parasiten sein, welche Bacterienfäule in fleischigen Pflanzenorganen erzeugen. Dahin wird Bac. carotovorus gehören, welcher nach HARDING und MORSE (4) in der Tat eine Pectosinase isolieren läßt, ferner die von FOSTER und POTTER von Rüben angegebene Pseudomonas destructans, wo allerdings bei der Pectinzersetzung auch Oxalsäure als Lösungsmittel des Calciumpectats mitwirken soll (5). Endlich wird der von ROSSI (6) beschriebene Bac. Comesii, welcher lebende Pisumstengel in Wasser maceriert, zu den Pectingärungsbacterien gehören.

Eine Reihe von Bacterien wirkt endlich spezifisch auf die leichter hydrolysierbaren Pentosane und Mannane aus Zellhäuten ein, die man zusammen meist als Hemicellulosen bezeichnet. Daß es solche Bacterien gibt, hat schon HOPPE-SEYLER (7) durch die bacterielle Vergärung von Xylan (Holzgummi) mit Flußschlamm bewiesen. Auch werden bei der Biergärung nach TOLLENS (8) die Pentosane zum größten Teile durch Bacterien verarbeitet. Der Bac. macerans von SCHARDINGER erzeugt bei einer Zwetschengärung Rückgang der Pentosanmenge. Nach den Erfahrungen an tierischen Verdauungssekreten dürfte bei der Verarbeitung der Pentosane eine besondere Xylanase als wirksames Enzym in Frage kommen (9). Die von Mannose derivierten Hemicellulosen oder Mannane werden anscheinend von Bacterien häufig verarbeitet. So fand SAWAMURA (10) das Mannan aus Hydrangeasamen und den Amorphophallusknollen durch Bac. mesentericus leicht verflüssigt, und PRINGSHEIM (11) sah, daß Steinnußspäne, deren Hauptbestandteil ein Mannan ist, durch Bacterien angegriffen werden, wobei ein Trisaccharid, Trimannose, als Intermediärprodukt beobachtet wurde; hingegen ist keine Mikrobe angegeben, welche Galactan angreifen würde.

In die Nähe dieser Cytasewirkungen ist wohl die Verflüssigung von Agargallerte zu stellen, die bei Bacterien nicht zu selten festgestellt wurde (12). Die von GRAN beobachteten Bacterien entstammten dem Seewasser, während

---

1) J. BEHRENS, Zentr. Bakt. II, *8* (1912); *10*, 524 (1903). Lafars Handb., *3*, 269 (1905). STÖRMER, Zentr. Bakt., *13*, 35 (1904). — 2) BEIJERINCK u. A. VAN DELDEN, Arch. Néerland (2), *9*, 418 (1905). — 3) F. SCHARDINGER, Zentr. Bakt. II, *14*, Nr. 25 (1905); *19*, 161 (1907). — 4) H. A. HARDING, MORSE u. JONES, New York Agr. Exp. Stat. (1909), Nr. 11. JONES, Zentr. Bakt. II, *14*, 257 (1905). — 5) C. POTTER u. FOSTER, Zentr. Bakt. II, *7*, 355 (1901). — 6) G. ROSSI u. DE GRAZIA, Ebenda, *15*, 212 (1905); *21*, 434 (1908). Für Bac. mesentericus: VIGNAL, Soc. Biol. (26. Mai 1888). — 7) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 82 (1889). — 8) TOLLENS, Koch Jahresber. (1898), p. 281. — 9) Im Schneckendarmsaft: G. SEILLÈRE, Soc. Biol., *58*, 20, 409, 640 (1905). PACAUT, Ebenda, p. 29. SEILLÈRE, Compt. rend., *141*, 1048 (1906). — 10) SAWAMURA, Agric. Coll. Tokyo (1902), p. 259. UYEDA, Chem. Zentr. (1906), *I*, 1757. — 11) H. PRINGSHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *80*, 376 (1912). — 12) H. GRAN, Bergens Museums Aarbog (1902), Nr. 2. W. BIERNACKI, Zentr. Bakt. II, *29*, 166 (1911). H. PRINGSHEIM, Ebenda, *26*, 222 (1910).

der Bac. Nenckii von BIERNACKI auf Malagatrauben gefunden wurde. Interessant ist die Wirkung von Azotobacter auf Agar in den Beobachtungen von PRINGSHEIM. GRAN nannte das hierbei in Betracht kommende Enzym, dessen Wirkung auch vom Leben der Mikroben getrennt sichergestellt wurde, Gelase.

Die Wirkungen der Bacterien auf Holz sind nach den vorliegenden Mitteilungen, die noch sehr unzureichend sind, nicht sehr merklich, doch werden sich wohl noch bessere Beispiele für die bacterielle Holzzersetzung auffinden lassen (**1**). Das Chitin, welches als Membranstoff der Pilze im Pflanzenreich bedeutungsvoll ist, wird nach BENECKE (**2**) durch ein Meerwasserbacterium, Bac. chitinovorus, das aber auch auf faulenden Hutpilzen vorzukommen scheint, gelöst und zersetzt.

Bemerkt sei, daß durchaus nicht alle Buttersäurebildner Cellulose verarbeiten. Die Wärmetönung aller dieser Zersetzungsprozesse ist relativ sehr gering (**3**).

Bei den höheren Pilzen sowohl saprophytischer als parasitischer Lebensweise beobachtete man lösende Wirkungen auf Zellhäute infolge der Produktion zellhautlösender Enzyme sehr häufig. Auch hier hat man zwischen Cellulasen, Cytasen und Pectosinasen zu unterscheiden. Cytase ist besonders häufig aufzufinden. DE BARY (**4**) machte zuerst darauf aufmerksam, daß die auf vielen Gartenpflanzen parasitisch lebende Sclerotinia Libertiana (Peziza sclerotiorum) so reichlich Cytase erzeugt, daß der Preßsaft aus infizierten Rüben deutlich die Zellwände von Fabasamen auflöst. Das Sclerotiniaenzym läßt sich aus dem Glycerinauszuge von erkrankten Geweben mit Alkohol fällen. Besonders die Mittellamellen, wie es bei der Wirkung parasitischer Pilze die Regel ist, werden von dieser Cytase sehr energisch angegriffen. Später gelang es M. WARD (**5**), aus einer auf Lilium schmarotzenden Botrytis gleichfalls eine wirksame Cytaselösung darzustellen, und diese Tatsachen haben sich in neuerer Zeit so sehr gemehrt, daß man Cytase, die auf Mittellamellen und Reservecellulose von Samen wirkt, zu den allgemeinsten Pilzenzymen zu rechnen hat. Ein sehr wirksames cytatisches Enzym ist in der Takadiastase aus Aspergillus Oryzae enthalten (**6**), und andere Aspergillus- und Penicilliumarten wirken in der gleichen Weise (**7**). Sodann sind solche Enzyme vielfach in Mucorineen: Mucor und Rhizopus, nachgewiesen (**8**), in Ustilagoarten durch HERZBERG und GRÜSS, in Coprinusarten von WEIR (**9**). Eine spezielle Wirkung auf Pectinstoffe ist seitens der auf Früchten lebenden Fusarium- und Moniliaarten von BRUSCHI (**10**) hervorgehoben worden, und auch Mucor hiemalis, der nach WEHMER (**11**) hauptsächlich als Agens bei der Tauröste in Betracht kommt, dürfte reichlich Pectosinase produzieren. Die eigentliche Cellulosezersetzung durch Pilze

---

1) PASQUALE, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *23*, 184 (1891). B. MALENKOVIĆ, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *8*, 852 (1905); Bakt. Zentr. II, *15*, 651 (1906). — **2**) W. BENECKE, Botan. Ztg. (1905), *I*, 219. — **3**) Vgl. O. JENSEN, Zentr. Bakt., *22*, 305 (1908). — **4**) DE BARY, Botan. Ztg. (1886), p. 419. — **5**) M. WARD, Ann. of Botan., *2*, 317 (1888). — **6**) F. NEWCOMBE, Ann. of Botan., *13*, 49 (1899); Botan. Zentr., *73*, 105 (1898). — **7**) Aspergillus: WEHMER, Zentr. Bakt. II, *2*, 140 (1896). SAITO, Ebenda, *18*, 30 (1907). Penicillium: MIYOSHI, Jahrb. wiss. Botan., *28* (1895). GRÜSS, Festschr. f. Schwendener (1899), p. 191. M. WARD, l. c. SCHELLENBERG, l. c. — **8**) Rhizopus: KEAN, Botan. Gaz., *15*, 173 (1890). Mucor: SCHELLENBERG, Flora, *98*, 257 (1908); Arch. Sci. phys. Genève, *20*, 574 (1905). — **9**) J. R. WEIR, Flora, *103*, 263 (1911). — **10**) D. BRUSCHI, Atti Acc. Linc. Roma (5), *21*, I, 225 (1912). — **11**) C. WEHMER, Ann. Mycol., *1*, 37 (1903). HAUMAN, Ann. Inst. Pasteur, *16*, 379 (1902). Aspergillus: BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *8*, 145 (1898).

ist erst in neuerer Zeit besser bekannt geworden. Nachdem KISSLING und BEHRENS auf die Verarbeitung der Cellulose durch Pilzparasiten aufmerksam gemacht hatten (1), ist es KOHNSTAMM und sodann EULER gelungen (2), im Preßsaft von Merulius lacrimans eine Cellulase sicher nachzuweisen und nach PRINGSHEIM kann man ferner im Preßsaft von nicht näher bezeichneten Schimmelpilzen ein derartiges Enzym sicherstellen, welches zu den Endoenzymen gehören soll (3). Schimmelpilze spielen als Cellulose verarbeitende Organismen im Humusboden sicher eine sehr wichtige Rolle (4).

Holzbewohnende Pilze dürften eine ganze Reihe von Enzymen brauchen, um ihr Substrat vollständig aufzuschließen. Einmal ist es wahrscheinlich, daß die Pentosane des Holzes (Xylan) von diesen Pilzen ausgenützt werden, und für die Xylaria hypoxylon hat MOLLIARD (5) diese Fähigkeit nachgewiesen. Doch war in den Versuchen von MALENKOWIC an Reinkulturen von Coniophora cerebella Xylan nur ein mäßig guter Nährstoff (6). Daß die verholzten Zellwände direkt aufgelöst werden, hat schon HARTIG gezeigt (7), und es ist eine bekannte Tatsache, daß das angegriffene Holz schon in den ersten Stadien der Veränderung Cellulosereaktionen gibt. Dies dürfte durch eine Abspaltung der aromatischen Paarlinge der Holzsubstanz (Hadromal) zustandekommen, wobei ein esterspaltendes Enzym, die Hadromase, eine Rolle spielt (8). Sodann wird die abgespaltene Cellulose hydrolysiert (9), eventuell fallen andere vorher verestert gewesene Kohlenhydrate der Zellhaut diesem Schicksal anheim. Schon bei der Keimung der Conidien scheinen diese enzymatischen Wirkungen nach FREEMAN zutage zu treten. VAN ITERSON (10) hat gezeigt, daß vor allem Hyphomyceten bei der Cellulosezersetzung im Erdboden beteiligt sind, und er hat die wirksamen Arten durch Kultur auf Filtrierpapier, welches mit Mineralsalznährlösung befeuchtet und mit Erde geimpft wurde, in reicher Auswahl zu isolieren vermocht. Für die holzzerstörende Tätigkeit der Bodenmikroben hat MAJMONE (11) gleichfalls in erster Linie Fadenpilze verantwortlich machen können.

Agargallerte wird von Pilzen sehr wenig ausgenützt, wie THOM (12) für Penicilliumarten fand.

Ob Pilze oder Bacterien bei den Prozessen der Torf- und Kohlenbildung mit beteiligt sind, und in welchem Ausmaße dies der Fall ist, müssen noch künftige Untersuchungen erläutern (13).

---

1) KISSLING, Hedwigia (1889), p. 227. BEHRENS, Zentr. Bakt. II, *4*, 549 (1898). — 2) KOHNSTAMM, Beihefte bot. Zentr., *10*, 116 (1901). H. EULER, Ztsch. angewandt. Chem., *25*, 250 (1912). BIFFEN, Ann. of Botan., *15*, 127 (1901) f. Bulgaria inquinans. — 3) H. PRINGSHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *78*, 266 (1912) f. Merulius; Woch.schr. f. Brauerei, *27*, 222. — 4) D. CARBONE, Biochem. Zentr., *11*, 438 (1911); ebenda (1912), p. 821. — 5) MOLLIARD u. GATIN, Bull. Soc. Botan., *97*, 127 (1910). SCHORSTEIN, Zentr. Bakt. II, *9*, 446 (1902). Baumaterialienkunde, *11*, Nr. 5 (1906). — 6) B. MALENKOVIĆ, Zentr. Bakt., *16*, 405 (1906). Holzkonservierung im Hochbau (1907), p. 73. — 7) R. HARTIG, Zersetzungserschein. d. Holzes (1878); Lehrb. d. Baumkrankh., 2. Aufl. (1889), p. 161. — 8) F. CZAPEK, Ber. Botan. Ges., *17*, 166 (1899). BULLER, Ann. of Botan., *20*, 51 (1906). — 9) Biologie der holzbewohnend. Pilze: TUBEUF, Lafars Handb., *3*, 286. RUMBOLD, Naturwiss. Ztsch. f. Land- u. Forstwirtsch., *6*, 81 (1908). J. TUZSON, Zersetzung u. Konservierung d. Rotbuchenholzes (Berlin 1905). J. LINDROTH, Naturwiss. Ztsch. f. Land- u. Forstwirtsch., *2*, 393 (1904). R. FALK, Hausschwammforschungen, *I*, 53 (1907). FRESMAN, Ann. Mycol., *8*, 192 (1910). — 10) VAN ITERSON jun., Zentr. Bakt., *11*, 689 (1904). Kgl. Akad. Amsterdam (1903), p. 807. — 11) B. MAJMONE, Arch. Farm. sper., *8*, 221 (1909). Zur Biologie des Vorganges: C. KRATZ, Diss. (Berlin 1906). S. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 95 (1906). — 12) CH. THOM, Cultural Stud. on Penicillium. U. S. Dept. Agric. Washington (1910). — 13) Vgl. LUMIÈRE, Biochem. Zentr., *4*, Nr. 2107.

Achtes Kapitel: Die Kohlenstoffassimilation und Zuckerbildung bei Pilzen und Bacterien.

§ 1.
Allgemeines.

Wenn wir nun an die Frage herantreten, wie sich die Versorgung der Bacterien und Pilze in jenen Fällen stellt, wo andere Kohlenstoffverbindungen als Zucker zur Ernährung geboten werden, so stehen wir an einem fast unerschöpflich weiten Gebiete der Experimentalphysiologie, in welchem zurzeit eben die ersten Ansätze zur tiefergehenden Bearbeitung vorhanden sind. Zweifellos ist Zucker, und zwar der Traubenzucker und seine nächsten Verwandten in der Zuckerreihe, für die weitaus größte Zahl der bekannten Pilze und Bacterien nicht gut vollständig zu ersetzen, aber wenn man die organischen Verbindungen in bezug auf ihren Nährwert ordnet, so findet man, daß die mit dem Zucker in naher chemischer Beziehung stehenden Substanzen dennoch in der Regel sehr gute Nährstoffe sind. Da Traubenzucker zum Aufbau der Körpersubstanzen nun unter allen Umständen bei sämtlichen Lebewesen nötig ist, so ist es wohl gerechtfertigt, wenn in die Überschrift dieses Kapitels der Begriff der Zuckerbildung mit aufgenommen erscheint. Höchstwahrscheinlich ist die Zuckerbildung eines der chemischen Hauptziele aller jener Vorgänge, welche mit der Assimilation dargebotener Kohlenstoffverbindungen verknüpft sind.

Wenn wir zu beurteilen haben, ob eine Substanz mehr oder weniger leicht Zuckerbildungsmaterial darstellen kann, so sind wohl in erster Reihe chemische Überlegungen von Bedeutung, doch ist leicht einzusehen, daß man damit die Sache nicht erschöpft, da nur die physiologische Eigenart und der jeweilige Zustand des Organismus dafür entscheidend sein kann, wie viel von der Substanz in die Zelle aufgenommen wird, ob überhaupt etwas davon aufgenommen werden kann, und inwieweit eine Verarbeitung in der Zelle stattfindet. So besteht selbst die Möglichkeit, daß gewisse Substanzen nur bis zu einer gewissen Grenzkonzentration nach abwärts oder nach aufwärts als Nährmaterialien fungieren, nicht aber außerhalb dieser Grenzen. Es ist noch unzureichend für die einzelnen Stoffe bekannt, wie verdünnt sie sein dürfen, damit noch Nährwirkung eintritt (1). Andererseits gedeihen manche Wassermikroben auf ihrem besten Nährsubstrate nicht, wenn die Konzentration 2% übersteigt, was uns die über meine Anregung von E. KOHN (2) angestellten Untersuchungen über saccharophobe Bacterien gelehrt haben. Hier ist die empirische physiologische Forschung vorderhand das wichtigste Hilfsmittel, da allgemeine gesetzmäßige Beziehungen nur zum geringen Teile aufgedeckt werden konnten. So ist das Glycerin eine Substanz, welche relativ leicht Zuckersynthese erlaubt, und die auch für sehr zahlreiche Bacterien und Pilze eine ausgezeichnete Kohlenstoffnahrung darstellt. Doch gibt es eine Anzahl von Bacterien, welche viel besser mit ein-

---

1) Von mancher Seite [PÜTTER, Pflüg. Arch., *137*, 595 (1911)] behauptet man, daß die im Wasser in Verdünnungen von 1:30—100000 vorhandenen organischen Stoffe für Wassertiere eine dominierende Rolle als Nahrung spielen. Vgl. hingegen KERB, Internat. Rev. Hydrobiol., *3*, 496 (1911). — 2) E. KOHN, Zentr. Bakt. II, *15*, 690 (1905); *17*, 446 (1906).

facheren Kohlenstoffverbindungen ernährt werden können, sogar, wie das Beispiel der Nitrit bildenden Nitrosomonaden lehrt, aus kohlensaurem Ammoniak. Sodann ist es eine nicht seltene Tatsache, daß eine Kohlenstoffverbindung für verschiedene Vegetationsstadien von Pilzen ungleichen Wert als Nährstoff besitzt. So fand DUCLAUX (1), daß Essigsäure, Glycerin und Milchsäure in den ersten Keimungsstadien des Aspergillus viel schlechter verarbeitet werden, als durch das voll ausgebildete Mycel. Nach THIELE (2) ist ferner der Temperatureinfluß manchmal sehr merklich, so daß Penicillium bei Temperaturen unter 31° besser auf Glucose wächst, während es bei 35—36° entschieden besser auf Glycerin gedeiht als auf Traubenzucker. Wie aus den Untersuchungen von NENCKI (3) hervorgeht, kann auch das Nebeneinandervorkommen verschiedener Pilze in Mischkulturen den Nährwert einzelner Verbindungen erheblich beeinflussen. Sehr wichtig ist schließlich der Schutz und der Mehrverbrauch bestimmter Stoffe bei gleichzeitiger Darbietung derselben in einer Kultur. PFEFFER (4), der sich zuerst mit diesen bemerkenswerten Verhältnissen beschäftigte, konnte feststellen, wie mit steigendem Glucosegehalte der Nährlösung gleichzeitig dargereichtes Glycerin immer mehr von dem Verbrauche geschützt wird, so daß bei üppigem Wachstum von Aspergillus, welchem 8% Glucose geboten wurden, vom Glycerin nach 20 Tagen die gesamte ursprüngliche Menge von 0,92 auf 100 wiedergefunden werden konnte, während die Hälfte des Zuckers verschwunden war. Ähnlich wird Milchsäure durch Glucose geschützt, nicht aber Essigsäure, welche neben Zucker in großer Menge verarbeitet wird.

Natürlich wird es eine weitere Aufgabe bilden müssen, die Ursachen dieser Differenzen näher zu analysieren, wobei man schon auf die Verschiedenheiten in der Aufnahme der einzelnen Substanzen in die Zelle unter verschiedenen Bedingungen zu achten haben wird. Eine Änderung der Adsorptionsverhältnisse in der Plasmahaut muß unter allen Umständen eine Alteration des Nährwertes einer Verbindung zur Folge haben, da sich die aufnehmbaren Substanzmengen ändern. Ein lehrreiches Beispiel liefern die Wirkungen von Salzen, Blausäure und Licht auf die Permeabilität der Plasmahaut für Zucker, die sich in zahlreichen Untersuchungen im hiesigen Institute ergeben haben. Selbstverständlich können auch bei der verschiedenen physiologischen Eignung chemischer Isomerer solche physikalische Faktoren entscheidend wirken. Die bedeutende Verschiedenheit in der Wirkung der drei isomeren Oxybenzoesäuren (5) dürfte sich nach den Versuchen von BÖESEKEN und WATERMAN (6) zum Teil wenigstens durch die Löslichkeitsverhältnisse dieser Säuren verstehen lassen. In zahlreichen anderen Fällen sind aber sicher nur chemisch-strukturelle Differenzen für den verschiedenen Nährwert isomerer Verbindungen verantwortlich zu machen. Besonders oft findet man, daß Stoffe mit einfacher Kohlenstoffkette viel besser verarbeitet werden, als Substanzen mit verzweigtem Aufbau. Sodann ist eine Reihe von Fällen bekannt, welche den hervorragenden Einfluß sterischer

---

1) DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *3*, 67 (1889). — 2) R. THIELE, Temperaturgrenzen d. Schimmelpilze; Diss. (Leipzig 1896). — 3) M. NENCKI, Zentr. Bakt., *11*, 225 (1892). — 4) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 215 (1895). — 5) WEHMER, Chem.-Ztg. (1897), *21*, Nr. 10. CZAPEK, Hofmeisters Beitr., *3*, 52 (1902). — 6) J. BÖESEKEN u. WATERMAN, Ztsch. Koll.Chem., *11*, 58 (1912); Kgl. Akad. Amsterdam (1912).

Differenzen bei sonst ähnlichen Verbindungen deutlich vor Augen führen. Der klassische Fall der Malein- und Fumarsäure hat sich auch in der Ernährungsphysiologie als treffliches Beispiel verschiedener Tauglichkeit als Nährstoffe bei sterischer Isomerie bewährt. Während die Fumarsäure ein allgemein gut verwendbarer Nährstoff ist, wird die Maleinsäure nicht, oder nur spärlich angegriffen (**1**). Methylieren wir beide Säuren, die Fumarsäure zur Mesaconsäure, die Maleinsäure zur Citraconsäure, so erhalten wir in beiden Fällen untaugliche Produkte, während die mit beiden Derivaten isomere Itaconsäure wenigstens in geringem Maße von Penicillium ausgenützt wird (**2**).

Die elektive Verarbeitung optisch aktiver Komponenten racemischer Verbindungen ist in chemischer wie in physiologischer Hinsicht von besonderem Interesse. Bekanntlich war der erste einschlägige Fall dieser Art, welchen man kennen lernte, die Zerlegung der Traubensäure durch Penicillium [PASTEUR, 1858 (**3**)], und Bacterien unter Verarbeitung von d-Weinsäure und Rücklassung von l-Weinsäure. PFEFFER hat sodann diese Erscheinung als elektive Verarbeitung unter relativer Deckung der l-Weinsäure richtig gekennzeichnet und hat zahlreiche Pilze namhaft gemacht, welche annähernd beide Weinsäuren gleich verarbeiten. Andererseits gibt es eine Bacterienart, welche vorwiegend l-Weinsäure konsumiert, bevor sie an die d-Säure herangeht. Nach BÖESEKEN und WATERMAN (**4**) gelingt es durch Kultur von Aspergillus niger in Traubensäure in 6 Tagen 60% der theoretischen Linksweinsäuremenge zu erhalten. Später wird auch die l-Weinsäure verbraucht. Analog ist auch die Verarbeitung von d- und l-Milchsäure durch Penicillium und durch Bacterien zu beurteilen (**5**), ferner von Glycerinsäure und Phenylglycerinsäure (**6**), sodann von einer Reihe Alkyloxyfettsäuren (**7**), Mandelsäure (**8**), Methylpropyl- und Äthylpropylcarbinol (**9**), Äpfelsäure und einigen Aminosäuren wie Leucin, Alanin, Asparagin und Glutamin. Dieses umfassende Tatsachenmaterial ist an einigen Orten ausführlich wiedergegeben (**10**). Methodische Winke sind in den Arbeiten von ULPIANI und CONDELLI einzusehen (**11**).

---

1) BUCHNER, Ber. Chem. Ges., *25*, 1161 (1892). WEHMER, Beitr. z. Kenntn. einheim. Pilze, *2*, 87 (1895). ISHIZUKA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *2*, 484 (1897). CZAPEK, Hofmeisters Beitr., *2*, 584 (1902). DOX, Journ. of Biol. Chem., *8*, 265 (1910). — **2**) LE BEL, Bull. Soc. Chim. (3), *11*, 292 (1894). DOX, l. c. — **3**) L. PASTEUR, Compt. rend., *46*, 617 (1858); *51*, 298 (1860). — **4**) BÖESEKEN u. WATERMAN, Akad. Amsterdam (29. Juni 1912). — **5**) LINOSSIER, Bull. Soc. Chim. (3), *5*, 10 (1891). LEWKOWITSCH, Ber. Chem. Ges., *16*, 2720 (1883). PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 737 (1893). KAYSER, Ebenda, *8*, 737 (1894). FRANKLAND u. MC GREGOR, Journ. Chem. Soc. (1893), *1*, 1028. BLACHSTEIN, Koch Jahresber. (1892), p. 80. NENCKI, Zentr. Bakt., *9*, 304 (1891). Tier. Oxydation: PARNAS, Biochem. Ztsch., *38*, 53 (1912). — **6**) LEWKOWITSCH, Ber. Chem. Ges., *16*, 2720 (1883). FRANKLAND, Zentr. Bakt., *15*, 106 (1894). PLÖCHL u. MAYER, Ber. Chem. Ges., *30*, 1600 (1897). FRANKLAND u. DONE, Proc. Chem. Soc., *21*, 132 (1905). — **7**) PURDIE u. WALKER, Chem. News, *67*, 36 (1893). MAC KENZIE u. HARDEN, Proc. Chem. Soc., *19*, 48 (1903). — **8**) LEWKOWITSCH, Ber. Chem. Ges., *15*, 1505 (1882); *16*, 1569 (1893). MAC KENZIE u. HARDEN, Journ. Chem. Soc., *83*, 424 (1903). — **9**) LE BEL, Bull. Soc. Chim. (3), *11*, 292 (1894); *33*, 206. COMBES u. LE BEL, Chem. Zentr. (1892), *II*, 451. Propylglykol: PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, *11*, 600 (1897). — **10**) WINTHER, Ber. Chem. Ges., *28*, 3000 (1895). S. FRÄNKEL, Ergebn. d. Physiol., *3*, I, 290 (1904). O. EMMERLING, Lafars Handb., *1*, 429. PRINGSHEIM, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *2*, 190 (1909). — **11**) C. ULPIANI u. CONDELLI, Gaz. chim. ital., *30*, I, 344 u. 382 (1900). CONDELLI, Ebenda, *34*, II, 86 (1904).

§ 2.
Wichtigere spezielle Erfahrungen.

Bei der kritischen Zusammenfassung der auf dem in voranstehendem in allgemeinen Zügen gegebenen Verhältnissen ist zu berücksichtigen, daß in der älteren Literatur viele wichtige Umstände unbeachtet geblieben sind, wodurch der Wert dieser Arbeiten erheblich herabgesetzt werden muß.

Das Interesse an solchen ernährungsphysiologischen Studien wurde in erster Linie durch die erfolgreichen mikrobiologischen Untersuchungen PASTEURS wachgerufen, und in der Folge zeichneten sich auf diesem Gebiete RAULIN, NÄGELI, REINKE, LOEW u. a. Forscher besonders aus (1). Man begnügte sich anfangs vielfach, die spontane Besiedelung der offen aufgestellten Proben abzuwarten, um zu beurteilen, ob eine Kohlenstoffverbindung nährt oder nicht. Die moderne Methodik verlangt natürlich eine bestimmte Zahl von Sporen oder Conidien aus einer Reinkultur als Impfmaterial zu nehmen, und das Nährsubstrat vorher zu sterilisieren. Letzteres geschieht, wo Erhitzen nicht angängig, durch Filtration mittels Chamberlandkerzen oder PUKALLscher Ballonfilter. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der Kohlenstoffgehalt der Pilzernte bei normalem Gedeihen und normaler Fruktifikation innerhalb enger Grenzen prozentisch schwankt, so daß man ohne erheblichen Fehler aus dem Erntetrockengewicht einen Rückschluß auf die Assimilation der Kohlenstoffverbindung ziehen darf, natürlich unter der Voraussetzung, daß die Atmungsintensität und Kohlensäureproduktion ebenfalls annähernd gleich ist. Der letztere Faktor erschwert selbstredend die Bilanz und man hat womöglich die während des Versuches produzierte CO_2 mitzubestimmen, um die C-Assimilation genau zu kontrollieren. Auch wird es gut sein, gleiche Kulturen derselben Art in verschiedenen Zeitabschnitten zu untersuchen, damit man nicht das Maximum der Entwicklung, welches nach verschieden langer Zeit erreicht sein kann, übersieht, und zu niedrige Werte einsetzt (2). Schimmelpilze, allenfalls auch Hefen, sofern sie rasch wachsen und zur Trockensubstanzbestimmung leicht gewaschen und abfiltriert werden können, sind zu solchen Versuchen das geeignetste Material. Unter günstigen Bedingungen bringt Aspergillus niger binnen 3—4 Wochen etwa ein Drittel des Gewichtes der gesamten dargereichten organischen Nahrung an Trockengewicht hervor (3). Man hat zu beobachten, daß Mindererträgnisse durch Produktion schädlicher Stoffwechselprodukte, z. B. Säuren, vorkommen können. Auch sind die verschiedenen Wachstumsformen und Vermehrungsarten bei verschiedener Ernährung im Resultate mit zu berücksichtigen, und es besagt vom heutigen Standpunkte der Ernährungsphysiologie wenig, wenn gesagt wird, eine Mikrobe zeige unter diesen oder jenen Verhältnissen spärliches Wachstum usw., wie man häufig in Literaturangaben findet.

Praktisch empfehlenswert ist der Vorschlag PFEFFERS (4) zur Beurteilung der Nährwirkung jene Substanzmenge anzunehmen, welche der Pilz an Trockengewicht hervorbringt, wenn er 1 g eines Nährstoffes verzehrt

---

1) RAULIN, Ann. Sci. Natur. Botan. (5), *11*, 93 (1870). NÄGELI, Untersuch. über nied. Pilze (1882). REINKE, Untersuch. a. d. botan. Labor. d. Univ. Göttingen, *3* (1883). O. LOEW bei NÄGELI l. c. — 2) G. EKMAN, Finska Vet. Soc. Förh., *53*, Nr. 16 (1910). — 3) CZAPEK, Hofmeisters Beitr., *1*, 538 (1902). BOKORNY, Pflüg. Arch., *89*, 454 (1902). — 4) PFEFFER, Jahrb. wiss. Botan., *28*, 257 (1895). H. KUNSTMANN, Diss. (Leipzig 1895).

hat. Das Verhältnis der verbrauchten Nährstoffmenge zum Erntetrockengewicht gilt als „ökonomischer Koeffizient".

Die Zahl jener Organismen, welche mit einfach gebauten Kohlenstoffverbindungen ihre Lebensbedürfnisse vollständig decken können, ist viel größer als man je erwartet hatte, und es erscheint derzeit nicht mehr gerechtfertigt, in der Physiologie die chlorophyllgrünen Pflanzen als Organismen mit inorganischer Nahrung allen anderen Lebewesen gegenüber zu stellen. Die ersten CO_2-verarbeitenden Mikroben, die man kennen lernte, waren die Nitrifikationsbacterien [HUEPPE und HERAEUS, 1886 (1)], welche alle Stoffe ihres Körpers aus Ammoniumcarbonat aufzubauen vermögen, und wie WINOGRADSKY (2) später zeigte, dabei das Ammoniak zu Nitrit oxydieren. NATHANSOHN hat sodann gezeigt, daß bestimmte marine Schwefelbacterien, welche H_2S oder Thiosulfat oxydieren, gleichfalls imstande sind CO_2 zu reduzieren und dieselbe als alleinige C-Quelle auszunützen (3). Dies hat BEIJERINCK (4) bestätigt und zugleich nachgewiesen, daß der von ihm neu aufgefundene Thiobacillus denitrificans im anaeroben Leben bei Darreichung von Schwefel als Pulver, KNO_3, $CaCO_3$ und Na_2CO_3 den Schwefel oxydiert, den Salpeter zerlegt und das Calciumcarbonat zur Bildung der Kohlenstoffverbindungen seiner Leibessubstanz verwendet. Der Hauptsache nach soll folgendes Formelbild dem Wesen des Prozesses gerecht werden:

$$6\,KNO_3 + 5\,S + 2\,CaCO_3 = 3\,K_2SO_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,CO_2 + 3\,N_2.$$

Endlich findet nach LEBEDEFF (5) bei den Wasserstoff oxydierenden Bodenbacterien im Wesen derselbe Vorgang statt wie im Chlorophyllkorn, indem die CO_2 unter Entbindung des gleichen Volums von Sauerstoff zerlegt wird. BEIJERINCK und VAN DELDEN (6) haben diesen kohlensäurefixierenden Mikroben weitere merkwürdige Formen hinzugefügt, welche auf festem Agar- und SiO_2-Substrate lebend, ohne Zusatz löslicher Kohlenstoffverbindungen zu existieren imstande sind, indem sie die in der Atmosphäre enthaltenen Spuren gasförmiger C-Verbindungen aufnehmen, ohne aber imstande zu sein, die CO_2 auszunutzen. Diese angeblich in Gartenerde sehr verbreitete als Bac. oligocarbophilus bezeichnete Mikrobe dürfte wohl auf die nach HENRIET und TRILLAT (7) in der Luft regelmäßig vorkommenden Spuren von Formaldehyd und Ameisensäureverbindungen oder auf die von GAUTIER gefundenen Spuren kohlenstoffhältiger Gase (8) angewiesen sein. Formaldehyd dürfte nach TRILLAT bei jeder unvollständigen Verbrennung in Spuren entstehen, und nach diesem Forscher sind in der Pariser Stadtluft pro 100 cbm 47—55 mg Formaldehyd enthalten, was mit den Angaben von WOLPERT (9) übereinstimmt, der in der freien Außenluft von Berlin mindestens 0,015 pro Mille, oder etwa 4,5 % des Gesamt-CO_2-Gehaltes an verbrennlichen gasförmigen C-Verbindungen konstatierte. Von nicht geringer

1) F. HUEPPE, Zentr. Bakt., *3*, 420 (1888). W. HERAEUS, Ztsch. Hyg., *1*, 193 (1886). — 2) S. WINOGRADSKY, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 270 u. 462 (1891). — 3) NATHANSOHN, Mitteil. zool. Stat. Neapel, *15*, 655 (1903). — 4) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. II, *11*, 593 (1904). — 5) A. J. LEBEDEFF, Biochem. Ztsch., *7*, 1 (1907); Ber. Botan. Ges., *27*, 598 (1909). — 6) BEIJERINCK u. VAN DELDEN, Akad. Amsterdam (1902); Zentr. Bakt. II, *10*, 33 (1903). — 7) HENRIET, Compt. rend., *135*, 101 (1902); *136*, 1465 (1903); *138*, 203 (1904). A. TRILLAT, Bull. Soc. Chim., *33*, 393 (1905). — 8) A. GAUTIER, Compt. rend., *137*, 693 (1898). — 9) H. WOLPERT, Arch. Hyg., *52*, 151 (1904).

Bedeutung im Kreislaufe des Kohlenstoffes in der Natur dürfte sodann die Verarbeitung von Methan sein, dessen Brauchbarkeit für die als Bac. methanicus bezeichneten Mikrobe und andere Bacterienformen nach den Untersuchungen von SÖHNGEN und KASERER (1) außer Zweifel steht. Methan entsteht in der Natur durch die bacteriellen Prozesse der Buttersäuregärung und Cellulosezersetzung häufig und in großen Mengen. Es wird durch die Methan verarbeitenden Bacterien schließlich zu CO_2 oxydiert. Methylalkohol ist gleichfalls noch in seiner Verwendbarkeit auf bestimmte Bacterien beschränkt, doch soll der von LOEW und seinen Schülern (2) als Methylalkohol verarbeitende Mikrobe erkannte Bac. methylicus in Erde sehr verbreitet vorkommen. BOKORNY (3) fand noch eine kleine Sproßhefe Methylalkohol assimilierend, sonst aber ist diese Substanz für die Mehrzahl der Bacterien und für alle Pilze noch immer nicht als Nährstoff zu bezeichnen. Für Pichia membranaefaciens und Oidium lactis ist er nach LINDNER (4) ungeeignet. In weit größerem Maßstabe wird Ameisensäure von Pilzen und Bacterien verarbeitet. Nachdem schon vor längerer Zeit für eine Reihe von Bacterien durch MAASSEN (5) diese Erscheinung erkannt worden war, hat FRANZEN (6) durch genaue Untersuchungen an Proteus vulgaris, Bacill. kiliensis und Prodigiosus die Ameisensäureassimilation analytisch verfolgt und dieselbe völlig sichergestellt. Aber auch verschiedene Sproßpilze vergären Ameisensäure diesem Forscher zufolge in namhafter Menge. Von verschiedenen Seiten ist selbst für Schimmelpilze die Verarbeitung von Ameisensäure beobachtet worden, doch reicht für die Keimung der Aspergillusconidien Ameisensäure als alleinige C-Quelle noch nicht aus (7). Es gibt einige bacterielle Zersetzungsprozesse der Ameisensäure, welche Erwähnung verdienen. Dies ist einmal die von HOPPE-SEYLER und POPOFF (8) beschriebene bacterielle Spaltung von Calciumformiat in Carbonat und Wasserstoff, ferner die von PAKES und JOLLYMAN (9) beobachtete Verarbeitung von Natriumformiat unter Bildung von Bicarbonat und H_2. Der von KASERER (10) beschriebene Bac. azotofluorescens soll Ammoniumcarbonat in N und Ameisensäure zerlegen und letztere verarbeiten. Harnstoff, welcher als Amid der Kohlensäure auch noch in die Verwandtschaft der einfachen C-Verbindungen zählt, ist bereits für viele Bacterien und Pilze ein gutes Nahrungsmittel (11).

Von den zweigliederigen C-Verbindungen sind Äthylalkohol und noch mehr die Essigsäure bereits sehr allgemein Pilznährstoffe. Äthylalkohol vermag in 2—4 %iger Lösung oder in Dampfform dargereicht das Wachstum von Saccharomyceten, Oidium, Torulaceen, Mucor und

---

1) N. L. SÖHNGEN, Kgl. Akad. Amsterdam (1905); Zentr. Bakt. II, *15*, 513 (1905); Diss. (Delft 1906); Rec. trav. Chim. Pays-Bas. *29*, 238 (1910). H. KASERER, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *8*, 789 (1905). — 2) O. LOEW, Zentr. Bakt., *12*, 462 (1892). KATAYAMA, Bull. Agr. Coll. Tokyo, *5*, 255 (1902); *6*, 185, 191 (1904). TAKEUCHI, Ebenda. — 3) BOKORNY, Zentr. Bakt., *29*, 176 (1911). — 4) P. LINDNER, Ztsch. Spiritusindustr., *35*, 185 (1912). — 5) A. MAASSEN, Arb. kais. Gesundh.-amt. *12*, 390 (1896). JAKSCH, Ztsch. physiol. Chem., *5*, 405. — 6) H. FRANZEN u. BRAUN, Biochem. Ztsch., *8*, 29 (1908). FRANZEN u. GREVE, Ztsch. physiol. Chem., *64*, 169 (1909). FRANZEN u. STEPPUHN, Ebenda, *77*, 129 (1912); *83*, 226 (1913). — 7) DIAKONOW, Ber. Botan. Ges., *5*, 386 (1887). — 8) POPOFF, Pflüg. Arch., *10*, 142; HOPPE-SEYLER, Ebenda, *12*, 1. — 9) PAKES u. JOLLYMAN, Proc. Chem. Soc., *17*, 29 (1901). — 10) H. KASERER, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *10*, 37 (1907). — 11) DIAKONOW, l. c.; CZAPEK, l. c. (1902). Basidiobolus: RACIBORSKI, Flora, *82*, 115 (1896).

anderen Schimmelpilzen zu unterhalten (1) und ist bekanntlich für die Essigbacterien das gewöhnliche Oxydations- und Nährmaterial. Für Bacterien liegen weniger Daten vor, doch dürfte auch da Alkohol allgemein ausnützbar sein. Nach DUCLAUX wirkt Alkohol noch besser, wenn er mit anderen C-Quellen zugleich dargereicht wird, was für Allescheria durch LABORDE (2) bestätigt wurde. Acetaldehyd wurde für Bacterien sowie für eine Torula als verwendbar angegeben (3). Essigsäure darf bereits für höhere und niedere Pilze ganz allgemein als brauchbarer Nährstoff bezeichnet werden. In der Literatur sind speziell Oidium lactis, Mycoderma, Penicillium, Aspergillus (4) als Acetat verarbeitend angegeben, und ebenso ist wohl für Bacterien anzunehmen, daß sie Essigsäure in den allermeisten Fällen gut ausnützen können (5). Methylacetat ist nach WILL (6) für Mycoderma, Willia, Pichia ein mäßig guter Nährstoff. Selbst neben Glucose werden Acetate durch Aspergillus verbraucht, doch übt nach REICHEL (7) Zucker auf gleichzeitig anwesendes Acetat eine Schutzwirkung aus. Die Keimung von Aspergillus findet bei alleiniger Gegenwart von Ammoniumacetat (nach eigenen Erfahrungen) nicht statt, und auch bei der Weiterkultur auf Acetaten hat man zu berücksichtigen, daß die Essigsäureanionen rascher verarbeitet werden, als die Kationen der Salze, so daß leicht Alkalescenz auftritt und das Wachstum gehemmt wird. Auf Zusatz von Essigsäure setzt das Wachstum sofort wieder ein (8). Einer der interessantesten Umsetzungsprozesse der Essigsäure durch Bacterien ist die von HOPPE-SEYLER (9) geschilderte anaerobe Methangärung der Essigsäure, wobei sie glatt in CH_4 und CO_2 zerfällt. Essigsäure ist ein weitverbreitetes Intermediärprodukt bei der Verarbeitung von Kohlenhydraten, Fetten und Eiweißstoffen und spielt in jeder Hinsicht im Zellstoffwechsel eine allgemein wichtige Rolle.

Sonst sind die niederen Glieder der Reihen aliphatischer Kohlenstoffverbindungen zum großen Teile mäßig gute Nährstoffe, allerdings nicht in gleichem Maße für alle Pilzformen. Während Hefe nach LAURENT auf Methylamin und Acetamid nicht wächst, gedeiht Aspergillus nach eigenen Erfahrungen besonders auf letzterem nicht allzuschlecht, ebenso auf Acetonitril und Guanidin, noch besser auf vielen Aminen mit zwei, drei und mehr Kohlenstoffatomen. Die Derivate der Ameisensäure sind fast alle stark giftig, noch mehr gilt dies von der Cyanwasserstoffsäure, doch soll selbst diese nach KASERER (10) von einem Bac. Hiltneri in CO_2 und Stickstoff gespalten werden können.

Bei den höheren aliphatischen Verbindungen steigt der Nährwert verbreitet mit dem Sauerstoffgehalt, doch finden sich selbst unter den

---

1) H. WILL, Zentr. Bakt., *34*, 9 (1912). SCHNELL, Ebenda, *35*, 24 (1912). WEHMER, Ber. Botan. Ges., *23*, 216 (1905). P. LINDNER u. CZISER, Woch.schr. f. Brauerei, *29*, 1 (1912); Ber. Botan. Ges., *29*, 403 (1911). STOCKHAUSEN, Chem.-Ztg., *35*, 1197 (1912). HOYER, Zentr. Bakt. II, *4*, 873 (1898). WEHMER, Mycol. Zentr., *1*, 285 (1912). KROEMER, Landw. Jahrb., *43*, Erg.bd. *1*, 172 (1912). — 2) MAZÉ, Botan. Zentr., *89*, 536 (1902). — 3) A. PERRIER, Compt. rend., *151*, 163 (1910). BOKORNY, Zentr. Bakt., *29*, 176 (1911). — 4) Mycoderma: WILL u. LEBERLE, Zentr. Bakt., *28*, 1 (1910). Basidiobolus: RACIBORSKI, Flora, *82*, 115 (1896). Penicillium: HASSELBRING, Botan. Gaz., *45*, 176 (1908). MOLISCH, Wien. Ak., *103*, I, 562 (1894). NÄGELI, Untersuch. üb. nied. Pilze (1882), p. 5. ROSE, Just Jahresber. (1885), *I*, 279. ZÖLLER, Wien. Ak. (1874). — 5) JAKSCH, l. c. Essigbacterien: C. A. BROWNE, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 16 (1903). — 6) WILL u. R. HEUSS, Ztsch. ges. Brauwes., *35*, 128 (1912). — 7) J. REICHEL, Biochem. Ztsch., *30*, 152 (1910). PFEFFER, l. c. DUCLAUX, l. c. — 8) E. KOHN u. CZAPEK, Hofmeisters Beitr., *8*, 302 (1906). — 9) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 561 (1887). — 10) H. KASERER, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *10*, 37 (1907).

O-freien Verbindungen nicht wenige, welche ungiftig sind und deutliche Nährwirkungen haben. Überraschend wirkte die Entdeckung, daß selbst Paraffinkohlenwasserstoffe von Schimmelpilzen etwas ausgenutzt werden können (1). Zwei solche Formen (Macrosporium, Trichaegum?) sah GOLA in flüssigem Vaselinöl sehr gut gedeihen. Der Ernährungsvorgang ist hier noch näher aufzuhellen, insbesonders ob die Verarbeitung der Kohlenwasserstoffe intracellulär erfolgt. Propylamin und Dipropylamin wirken bei Aspergillus günstig. Bei den höheren Alkoholen nimmt die Giftwirkung zu stark zu, als daß ihre Nährwirkung in einigem Maße in Betracht kommen könnte, doch nutzen die Essigbacterien immerhin noch Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol aus (2). Hier, wie bei den höheren Fettsäuren, kommt wohl auch die stark abnehmende Wasserlöslichkeit als hemmender Faktor in Betracht. Auffallend ist die Steigerung der Nährwirkung, wenn wir die Oxyfettsäuren mit der Essigsäurereihe vergleichen. So wirkt die Milchsäure viel allgemeiner und besser als Propionsäure (3), β-Oxybuttersäure ungleich besser als Buttersäure. In einem ähnlichen physiologischen Verhältnisse stehen die einwertigen zu den zweiwertigen Alkoholen, so daß Äthylenglykol bereits weitaus den Äthylalkohol an Nährtauglichkeit überragt. Ähnliches gilt auch für den Tierkörper (4). Mit weiterer Zunahme der Hydroxyle, z. B. vom Glykol zum Glycerin und von da zum Erythrit nähert sich die Nährwirkung mit großen Sprüngen der vollen Zuckerwirkung. Die Fettsäureester stehen in ihrer physiologischen Wirkung ihren Alkoholen näher als den Stammsäuren und werden nicht immer so gut benützt wie die letzteren. Doch verarbeiten verschiedene Sproßpilze gut Äthylacetat, nicht aber Penicillium (5). Aldehyde sind vielfach ausgeprägt Giftstoffe, das Aceton ist in verdünnten Lösungen ungiftig und gestattet Bacterienwachstum (6).

Seit PASTEURS Untersuchungen über die Weinsäure kennt man den hohen Nährwert der verschiedenen ein- und mehrbasischen Oxysäuren für viele Bacterien und Pilze und weiß auch, daß von einer allgemein gültigen Rangordnung hier, wie in anderen Fällen, nicht die Rede sein kann. So verarbeiten Hefen nach SCHUKOW (7) am besten Citronensäure, dann Äpfelsäure, viel weniger Weinsäure und sehr wenig Bernsteinsäure, während Mycoderma nach WILL und LEBERLE am besten Essigsäure, dann Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure benutzt, so gut wie gar nicht Citronensäure und Weinsäure. Auch für den Bac. perlibratus ist entgegen den gewöhnlichen Befunden nach BEIJERINCK (8) Weinsäure ein schlechterer Nährstoff als Essigsäure. In verdünnter Citronensäure siedelt sich nach WEHMER (9) besonders Verticillium glaucum, in Weinsäure Citromyces an. Streptothrix odorifera verarbeitet

---

1) O. RAHN, Zentr. Bakt. II, *16*, 382 (1906). H. KÜHL, Pharm. Ztg., *52*, 487 (1907). GOLA, Bull. Soc. Botan. Ital. (19. Okt. 1912). — 2) SEIFERT, Zentr. Bakt. II, *3*, 337 (1897). — 3) Propionsäure: TROILI-PETERSON, Zentr. Bakt., *24*, 333 (1909). Im Tierkörper: RINGER, Journ. of Biol. Chem., *12*, 511 (1912). Milchsäure: Oidium: SCHNELL, Zentr. Bakt. II, *35*, 24 (1912). Mycoderma: WILL u. LEBERLE, Ebenda, *28*, 1 (1910). TROILI-PETERSON, l. c. Fettsäuren: BOKORNY, Chem. Zentr. (1897), *I*, 327. — 4) PARNAS u. BAER, Biochem. Ztsch., *41*, 386 (1912). MIURA, Ebenda, *36*, 25 (1911). — 5) WILL u. HEUSS, Ztsch. ges. Brauwes., *35*, 128 (1912). HASSELBRING, Botan. Gaz., *45*, 176 (1908). — 6) H. COUPIN, Compt. rend., *138*, 389 (1904). BOKORNY, Zentr. Bakt. II, *11*, 343 (1903). — 7) J. SCHUKOW, Zentr. Bakt. II, *2*, 601 (1896). — 8) BEIJERINCK, Ebenda, *14*, 834 (1893). — 9) WEHMER, Beitr. z. Kenntn. einheim. Pilze, *2*, 143 (1895).

nach SALZMANN (1) außer Zucker am besten die zweibasischen Oxysäuren, nicht aber Acetate, Propionate, Lactat und Oxalat. Für Bact. denitrificans II ist nach JENSEN (2) Citronensäure noch besser als Glucose selbst. Der häufigste Fall bei saprophytischen Pilzen ist aber der, daß, wie bei Aspergillus, an der Spitze der tauglichen Säuren Citronensäure, Aconitsäure und Äpfelsäure stehen, welchen Bernsteinsäure und Weinsäure folgen, sodann Maleinsäure und Glycerinsäure, endlich Malonsäure und Milchsäure (3).

Die bei der Verarbeitung der organischen Säuren entstehenden Stoffwechselprodukte sind sehr verschieden und von vielfachem physiologischen Interesse. Man dürfte aus den entstehenden Intermediärprodukten und Endprodukten manchen wichtigen Schluß auf den Chemismus der Pilzzelle ableiten können. HOPPE-SEYLER (4) lehrte schon 1878 die Spaltung von glykolsaurem Kalk durch anaerobe Fäulnisbacterien kennen, welche daraus CO_2 und CH_4 formieren, so daß der Schluß nahe liegt, daß intermediär eine Reduktion zu Essigsäure stattfindet, welche weiter in die genannten Endprodukte zerfällt. Bei der Oxypropionsäure oder Milchsäure liegen die Verhältnisse bereits wesentlich anders, indem einmal bei der bacteriellen Verarbeitung ein stufenweiser Abbau zu Propionsäure und Essigsäure vorzukommen scheint, wobei allerdings außerdem Buttersäure, CO_2, H_2, Äthylalkohol bei der Verarbeitung von Calciumlactat gefunden wurden (5). KEYES und GILLESPIE (6) fanden bei der Verarbeitung von Ammoniumlactat durch Bact. coli und typhi den Quotienten $CO_2 : H_2$ von 1 wenig verschieden, während er bei Anwendung von Glucose viel größer als 1 war. Andererseits ist eine Spaltung der Milchsäure zu Acetaldehyd und CO_2 möglich, die bei Allescheria vorzukommen scheint, da MAZÉ hier Äthylalkohol und CO_2 als Produkte der Lactatverarbeitung angibt (7). β-Oxybuttersaures Calcium zerfällt nach ARAKI (8) in der Spaltung durch Fäulnisbacterien zunächst unter Bildung von 2 Äqu. Essigsäure, CO_2 und H_2, worauf das Calciumacetat CO_2, $CaCO_3$ und CH_4 liefert. Als Produkte der Spaltung von Oxyvaleriansäure fand GIACOSA (9) Valeriansäure, Buttersäure, CO_2 und H_2.

Die Oxalsäure ist im Hinblick auf ihre Verarbeitung durch Pilze und Bacterien noch wenig bekannt. PROSKAUER gibt an, daß sie vom Tuberkelbacillus gut ausgenutzt wird (10). Bei aerober Kultur wird wohl unzweifelhaft ein erheblicher Teil zu CO_2 und H_2O verbrannt, doch ist ebensowenig zu bezweifeln, daß Intermediärprodukte noch aufzufinden sein werden. Auch für die Malonsäure fehlen noch Untersuchungen. Aus Bernsteinsäure bilden nach BÉCHAMP Bacterien Propionsäure, CO_2, aber keinen Wasserstoff (11). Methylbernsteinsäure oder Brenzweinsäure $COOH \cdot CHCH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ lieferte CH_4, CO_2 und keine flüchtigen

---

1) SALZMANN, Zentr. Bakt. II, *8*, 349 (1902). — 2) HJ. JENSEN, Ebenda, *3*, 622 (1897). Bact. coli und typhi verarbeiten nach DUCHACEK, Biochem. Zentr., *4*, Ref. Nr. 1223, Weinsäure besser als Zucker. — 3) CZAPEK, Hofmeisters Beitr., l. c. Für Monilia, Mycoderma, Oidium: R. O. HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 284, 290 (1911). — 4) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 1 (1878). — 5) HOPPE-SEYLER, l. c. FITZ, Ber. Chem. Ges., *11*, 1890 (1878); *12*, 474 (1879); *13*, 1309 (1880). DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *9*, 811 (1896). BÉCHAMP, Bull. Soc. Chim., *11*, 531 (1894). PERDRIX, Soc. Biol., *57*, 481 (1904). — 6) KEYES u. GILLESPIE, Journ. Biol. Chem., *13*, 291 (1912). — 7) P. MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, *16*, 446 (1902); Compt. rend., *134*, 241 (1902). — 8) ARAKI, Ztsch. physiol. Chem., *18*, 1 (1893). — 9) P. GIACOSA, Ebenda, *3*, 52 (1878). — 10) PROSKAUER u. BECK, Ztsch. Hyg., *18*, 128 (1894). — 11) BÉCHAMP, Bull. Soc. Chim., *11*, 418 (1894).

Säuren. Vielgestaltige Vorgänge haben sich bei der Verarbeitung der Oxydicarbonsäuren ergeben. Schon DESSAIGNES (1) kannte die reichliche Bildung von Bernsteinsäure bei der Vergärung von Äpfelsäure. Die Untersuchungen von EMMERLING über die Malatgärung durch Bac. lactis aerogenes (2), die Erfahrungen von FITZ und BÉCHAMP haben bestätigt, daß dieser bacterielle Reduktionsprozeß verbreitet vorkommt (3). Als weitere Abbauprodukte der Bernsteinsäure werden Propionsäure, Essigsäure und CO_2 gefunden. Hefe verarbeitet Malate nicht in dieser Weise. Weinhefen bilden nach MEISSNER (4) Milchsäure und flüchtige Säuren aus Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure. Bernsteinsäure wurde auch als Intermediärprodukt bei der Verarbeitung von Fumarsäure und Asparaginsäure beobachtet. Die von MÜLLER-THURGAU und OSTERWALDER (5) untersuchten Obstweinbacterien: Bact. mannitopoeum, gracile, Micrococcus acidovorax und variococcus verarbeiten alle Äpfelsäure gut unter Milchsäurebildung, jedoch weder Bernsteinsäure noch Weinsäure. Besonders oft ist die Verarbeitung von Weinsäure untersucht worden (6), in Form der Vergärung des Calciumtartrates, und soweit sich diesen Daten entnehmen läßt, scheint der Prozeß über eine Reduktion zu Bernsteinsäure und Propionsäure zu gehen; außerdem entstehen aber Oxypropionsäure und die gewöhnlichen Produkte des Milchsäureabbaues: Acetaldehyd, Alkohol, Essigsäure, Wasserstoff. Hefe führt hier ähnliche Spaltungen aus wie die Bacterien. Bildung von Äthylmethylcarbinol bei Tartratgärung wurde durch GRIMBERT beobachtet. An der Verarbeitung von Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ durch Hefe haben NEUBERG und seine Mitarbeiter (7) zuerst die wichtige Beobachtung gemacht, daß Bier- und Weinhefen dieselbe glatt in CO_2 und Acetaldehyd aufspalten, und daß man diese Wirkung nicht nur an der lebenden Hefezelle, sondern auch an Acetondauerpräparaten feststellen kann, so daß kein Zweifel besteht, daß ein bestimmtes CO_2-abspaltendes Enzym, für welches der Name Carboxylase gewählt wurde, dabei als Katalysator wirkt. Es ist wohl sicher, daß die gleiche Erscheinung sich auch bei anderen Pilzen auffinden lassen wird, nachdem man bereits in tierischen Organen Carboxylase nachgewiesen hat. Auf verschiedene Ketosäuren wirkt die Hefecarboxylase in der gleichen Weise, und besonders die α-Ketosäuren, wie Oxalessigsäure $COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, Dioxoweinsäure $COOH \cdot CO \cdot CO \cdot COOH$, Benzoylessigsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, werden rasch gespalten, aber auch Acetondicarbonsäure, Chelidonsäure u. a. Bei Verwendung freier Säuren vollzieht sich die Spaltung unter Aldehydbildung glatt; wenn die Alkalisalze angewendet werden, so tritt starke Alkalescenz der Lösung ein, welche den Vorgang

1) DESSAIGNES, Ann. de Chim. et Phys. (3), *25*, 253 (1849). — 2) EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *32*, 1915 (1899); *33*, 2477 (1900). — 3) FITZ, Ebenda, *11*, 1890 (1878). BÉCHAMP, l. c. (1894), p. 466. — 4) R. MEISSNER, Ztsch. Gär.physiol., *2*, 129 (1913). — 5) MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER, Zentr. Bakt. II, *36*, 129 (1912). — 6) Lit.: KÖNIG, Ber. Chem. Ges., *14*, 211 (1881); *15*, 172 (1882). FITZ, Ebenda, *12*, 474 (1879). GRIMBERT u. FICQUET, Journ. Pharm. et Chim. (6), *4*, Nr. 3 (1898); Soc. Biol. (1897), p. 962; Compt. rend., *132*, 706 (1901). EMMERLING, Zentr. Bakt., *21*, 317 (1908). NIJDAM, Diss. (Delft 1907). KARCZAG, Biochem. Ztsch., *43*, 44 (1912). — 7) NEUBERG u. HILDESHEIMER, Biochem. Ztsch., *31*, 171 (1911). Ferner: NEUBERG, Ebenda, *32*, 323; *36*, 60, 68 u. 76; *37*, 170 (1911). KARCZAG, Ebenda, *38*, 516 (1912). TSCHERNORUTZKY, Ebenda, *43*, 486 (1912). NEUBERG, Ebenda, *43*, 491 (1912); Zentr. Physiol. (1912), p. 715. NEUBERG u. KARCZAG, Ber. Chem. Ges., *44*, 2477 (1911); Ztsch. Gär.physiol., *1*, 114 (1912). NEUBERG u. KERB, Biochem. Ztsch., *47*, 405, 413 (1912).

bald hemmt. Auch kondensieren sich im letzteren Falle teilweise Acetaldehydmolekel zu β-Oxybutyraldehyd oder Aldol $2 CH_3 \cdot COH = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$. α-Ketobuttersäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ wird glatt in CO_2 und Propionaldehyd gespalten.

Citronensäure liefert in der bacteriellen Vergärung wesentlich dieselben Produkte wie Weinsäure. HOPPE-SEYLER, FITZ, BÉCHAMP fanden Bernsteinsäure, Essigsäure, Buttersäure, CO_2, etwas Alkohol, H_2. Bei der Vergärung von Citrat durch Bac. lactis aerogenes soll nach BOSWORTH (1) ein Molekel Citronensäure 2 Äqu. Essigsäure liefern. Glycerinsaurer Kalk ergab bei der Zersetzung durch Spaltpilze Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Alkohol. Der von FRANKLAND untersuchte Bac. ethaceticus verbrauchte zunächst die l-Glycerinsäure (2). Zu untersuchen wird auch noch sein, ob im Pflanzenorganismus das im Tierkörper geltende Gesetz gleichfalls Gültigkeit hat, daß Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl bevorzugt sind (3).

Die Aminosäuren geben als alleinige C-Quelle dargereicht, ebenso gute oder noch bessere Nährerfolge als die Oxyfettsäuren. Insbesondere ist das Alanin oder α-Aminopropionsäure für Aspergillus noch besser tauglich als die Milchsäure. Aus den Erfahrungen von WEHMER, BUTKEWITSCH und meinen eigenen ist zu schließen, daß diese Pilze durch fermentative NH_3-Abspaltung aus den Aminosäuren Oxysäuren gewinnen, wenn auch ein Teil der Aminosäuren direkt weiterverarbeitet werden mag (4).

Glycerin und die bei dessen Verarbeitung entstehenden Stoffwechselprodukte haben für das Verständnis der biologischen Zuckersynthese eine besondere Bedeutung. Glycerin wirkt sehr allgemein als treffliche Kohlenstoffnahrung, wenn es auch in manchen Fällen weniger tauglich ist als Glucose, wie bei Hefen (5), für anaerobe Buttersäuregärer (6), auch für Bac. ethaceticus (7). Essigsäurebacterien wachsen nach HENNEBERG auf 1%igem Glycerin gar nicht (8). Hingegen ist der Tuberkelbacillus ein bekanntes Beispiel eines starken Glycerinzehrers (9). Hier kann das Glycerin nicht einmal mehr durch Zucker ersetzt werden. Aspergillus und Penicillium bevorzugen zwar unter gewöhnlichen Verhältnissen Glucose, gedeihen aber noch in 40%igem Glycerin (10). Als Stoffwechselprodukte der bacteriellen Glycerinverarbeitung kennt man Äthylalkohol, Propylalkohol, Butylalkohol, von den zugehörigen Säuren Ameisensäure, Essigsäure, seltener Propionsäure (11), dann Buttersäure und Milchsäure. Bac. subtilis bildet reichlich Alkohol (12). Auch Granulobacter saccharobutylicus BEIJERINCK (13) produziert aus Glycerin Äthylalkohol. Bac. butylicus bildet nach FITZ und EMMERLING (14) 6,3%

---

1) A. W. BOSWORTH u. PRUCHA, Journ. of Biol. Chem., *8*, 479 (1911). — 2) FRANKLAND u. FREW, Journ. Chem. Soc., *1*, 81, 96 (1891). — 3) Vgl. FRIEDMANN, Med. Klin. (1909), Nr. 36. — 4) WEHMER, Just Jahresber. (1892), *I*, 192. BUTKEWITSCH, Jahrb. wiss. Botan., *38*, 147 (1902). Im Tierkörper: NEUBERG u. LANGSTEIN, Arch. Anat. u. Physiol. (1903), p. 514; Ztsch. physiol. Chem., *44*, 134 (1905). — 5) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *11*, 68 (1892). — 6) SCHATTENFROH u. GRASSBERGER, Ebenda, II, *5*, 697 (1899). — 7) FRANKLAND u. FOX, Proceed. Roy. Soc., *46*, 345 (1889). — 8) HENNEBERG, Zentr. Bakt. II, *4*, 20 (1898). — 9) C. SIEBERT, Ebenda, I, *51*, 305 (1909). SAUTON, Compt. rend., *155*, 860 (1912). — 10) H. KÜHL, Pharm. Ztg., *52*, 487 (1907). — 11) Y. SERA, Ztsch. Hyg., *66*, 141 (1910). G. TROILI-PETERSON, Zentr. Bakt., *24*, 333 (1909). — 12) Viele Befunde bei FITZ, Ber. Chem. Ges., *9*, 1348 (1876); *10*, 276 u. 2226 (1877); *11*, 42 (1878); *13*, 36 u. 1309 (1880); *15*, 867 (1882). — 13) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *15*, 171. — 14) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *30*, 451 (1897). VIGNA, Ebenda, *16*, 1438 (1883). DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *9*, 811 (1896).

n-Butylalkohol und auch Buttersäure. Bac. boocopricus von EMMERLING soll Methylalkohol bilden, ferner Essigsäure, Buttersäure, etwas Ameisensäure, Bernsteinsäure, aber keinen Butylalkohol (1). Bei Bac. butylicus fand MORIN auch Bildung von n-Amylalkohol (2). Ein Bacillus in Wein soll nach VOISENET (3) bitteren Geschmack durch Oxydation des Glycerins zu Acrolein hervorrufen. SCHULZE konstatierte neben Butylalkohol Bildung von Phoron, $C_9H_{14}O$ (4). Unbekannt ist es hierbei, wie die Bildung der Stoffe aus der Buttersäuregruppe zustande kommt, wobei einerseits an sekundären Abbau primär gebildeter Hexosen, andererseits an Synthesen aus dreigliederigen C-Ketten zu denken wäre.

Dem bisher Gesagten ist auch zu entnehmen, welche Bedeutung man der Bildung dreigliederiger C-Ketten für die Zuckersynthese beizulegen hat, Vorgänge, welche in der Tat zu den wichtigsten Vorstufen der Zuckersynthese zu rechnen sind. Dabei scheinen Oxydations-, Reduktionswirkungen und CO_2-Abspaltung, alles Prozesse, welche durch Enzyme bewerkstelligt werden können, hauptsächlich in Betracht zu kommen.

Von den Ureiden wurde die Parabansäure schon durch REINKE (5) als taugliche Kohlenstoffnahrung für Pilze angegeben, und bei Aspergillus wirkt Alloxan noch besser. Benzolderivate sind vielfach als gute Nahrung befunden worden. So wächst Aspergillus nach eigenen Erfahrungen gut auf p-Oxybenzoesäure, dagegen weder auf m-Oxybenzoesäure (die aber nach WATERMAN (6) gleichfalls verwendbar sein kann), noch auf Salicylsäure, noch auf Benzoesäure. Sehr gut wirkt Gallussäure, während Phthalsäure ungeeignet ist. Spurenweises Wachstum tritt ein auf Mellithsäure, sehr schönes auf Chinasäure und Quercit. Daß aber andere Pilze Salicylsäure verarbeiten, geht aus den Versuchen von LOTT (7) hervor. Angaben über Bacterienwachstum auf Arbutin, Salicin und anderen aromatischen Glucosiden lieferte FERMI (8); nach HÉRISSEY (9) soll das glucosidische Aucubin ebenfalls verarbeitet werden, wobei jedoch vielleicht nur die Zuckerkomponente verwendet wird. Nach LAURENT soll Hefe selbst Colchicin und Atropinsulfat merklich assimilieren. Nach PFEFFER läßt sich Aspergillus mit Resorcin und Hydrochinon bis zu einem gewissen Grade mit Kohlenstoff versorgen. Man kann behaupten, daß bei Phenolen und Phenolsäuren die Eignung mit der Zahl der OH-Gruppen im allgemeinen wächst und daß hydroaromatische Verbindungen ungleich besser wirken als nichthydrierte Benzolderivate. So vermag Aspergillus das mellithsaure Ammon

$$\begin{array}{c} C\cdot COONH_4 \\ NH_4OOC\cdot C \qquad C\cdot COONH_4 \\ NH_4OOC\cdot C \qquad C\cdot COONH_4 \\ C\cdot COONH_4 \end{array}$$

nur sehr wenig zu assimilieren, während Quercit:

1) EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *29*, 2726 (1896). — 2) E. MORIN, Compt. rend., *105*, 816 (1887). — 3) VOISENET, Ebenda, *151*, 518 (1910). — 4) K. E. SCHULZE, Ber. Chem. Ges., *15*, 64 (1882). — 5) J. REINKE, Untersuch. a. d. botan. Labor. d. Univ. Göttingen, *3* (1883). — 6) H. J. WATERMAN, Diss. (Delft 1913). — 7) F. E. LOTT, Chem. Zentr. (1903), *I*, 1026. — 8) CL. FERMI u. MONTESANO, Zentr. Bakt., *15*, 722 (1894). — 9) H. HÉRISSEY u. LEBAS, Journ. Pharm. et Chim. (7), *3*, 521 (1912).

```
          CH2
HOHC ⁄    ⁄ CHOH
HOHC ⁄    ⁄ CHOH
          CHOH
```

in meinen Versuchen mit Aspergillus selbst Glycerin an Nährwert übertraf, in EKMANS Versuchen allerdings viel weniger wirksam war (1). In NÄGELIS Versuchen trat die Eignung der Chinasäure sehr hervor. Von Interesse ist die Bildung von Protocatechusäure durch Bacterien aus Chinasäure, welche schon LOEW (2) beobachtete und die nach EMMERLING und ABDERHALDEN (3) dem Micrococcus chinicus in besonderem Maße eigen ist. Die Ringsprengung bei der Verarbeitung von Benzolderivaten ist für die bacterielle Kohlenstoffassimilation noch sehr wenig bekannt. Möglich daß in manchen Fällen eine Hydrierung des Benzolringes und nachfolgende Ringsprengung stattfindet, es könnte aber auch nach dem von JAFFÉ (4) angegebenen Falle der Überführung des Benzolringes in Muconsäure im Tierkörper:

```
     CH                      CH
HC        CH        OH·O·C        CH
HC        CH   →    OH·O·C        CH
     CH                      CH
```

```
        CH:CH·COOH
oder    ·                 Muconsäure
        CH:CH·COOH
```

eine Überführung in ungesättigte aliphatische Verbindungen auf oxydativem Wege stattfinden. Erwähnt sei noch, daß Inosit von Bacterien verarbeitet wird (5).

Zum Schlusse mag noch angeführt werden, daß die Huminstoffe des Bodens nach den Feststellungen von REINITZER und NIKITINSKY (6) für Pilze und Bacterien keine besondere Bedeutung als Nahrungsstoffe haben können. Für Schimmelpilze wurde nur eine ganz minimale Verwendbarkeit eruiert, wobei noch immer ungenügende Reinheit oder sekundäre Umsetzungen nicht ausgeschlossen sind. Nach NIKITINSKY können Bodenbacterien zwar Huminsäure unter CO_2-Entbindung zersetzen, doch ist auch hier eine Ernährung mit der Huminsäure allein nicht möglich. Künstlich aus Zucker hergestellte Huminsäure erwies sich für Penicillium gleichfalls als Kohlenstoffquelle unbrauchbar. Im Gegensatze hierzu fanden ROBERTSON und IRVINE natürliche und künstliche Huminstoffpräparate für Penicillium verwendbar (7). Da jedoch die Reinheit solcher Präparate nur schwierig oder gar nicht zu kontrollieren ist, und überdies die Möglichkeit chemischer Reizwirkungen durch Humussubstanzen nicht außer acht zu lassen ist (8), so erscheinen diese Differenzen leicht möglich.

---

1) G. EKMAN, Finska Vet. Soc. Förh., *53* A, Nr. 16 (1910/11). — 2) O. LOEW, Ber. Chem. Ges., *14*, 450 (1881). — 3) EMMERLING u. ABDERHALDEN, Zentr. Bakt. II, *10*, 337 (1903). — 4) JAFFÉ, Ztsch. physiol. Chem., *62*, 58 (1909). — 5) G. MEILLÈRE, Soc. Biol., *62*, 1096 (1907). — 6) F. REINITZER, Botan. Ztg. (1900), p. 58. NIKITINSKY, Jahrb. wiss. Botan., *37*, 365 (1902). — 7) R. A. ROBERTSON u. IRVINE, Biochem. Journ., *2*, 458 (1907). — 8) Für Hefe: DZIERZBICKI, Anzeig. Akad. Krakau (1909), p. 651.

Neuntes Kapitel: Der Kohlenhydratstoffwechsel der Algen.

§ 1.

Speicherung von Kohlenhydraten bei Algen.

Soweit sich nach dem heutigen sehr lückenhaften Stande des Wissens beurteilen läßt, herrscht bei den verschiedenen Algengruppen auf dem Gebiete der Reservekohlenhydrate entsprechend den großen phylogenetischen und physiologischen Gruppentrennungen große Mannigfaltigkeit, und die Verhältnisse sind hier noch weit entfernt von der großen Einheitlichkeit, die wir bei den Blütenpflanzen finden. Übersichten über die einschlägigen Verhältnisse sind ausführlicher in den Werken von CLAUTRIAU, OLTMANNS und O. RICHTER gegeben (1).

Bei den sich holophytisch ernährenden Flagellaten sind mehrere Stoffe aus der Kohlenhydratreihe als Reservestoffe nachgewiesen. Hiervon ist das Paramylum, welches 1850 von GOTTLIEB (2) bei Euglena entdeckt und näher studiert worden ist, am besten bekannt. Man kennt es nicht nur aus dem Zellinhalte der grünen und farblosen Eugleniden, darunter durch CHAWKIN von Astasia ocellata (3), sondern auch von einer Monadinee, der Leptophrys vorax nach ZOPF (4). Mit dem Paramylum aus Euglena befassen sich besonders Arbeiten von KLEBS, SCHMITZ und BÜTSCHLI (5). Es bildet geschichtete scheibenförmige Körner des Zellinhaltes von verschiedener Größe, manchmal in einer für die Spezies charakteristischen Form, mitunter ringförmig gestaltet. Die Körner geben keine Jodreaktion, sind in 6% KOH, sowie in Kupferoxydammoniak löslich, namentlich aber in Formalin quellbar und löslich. Wahrscheinlich entstehen die Paramylumkörner bei Euglena viridis nicht im Chromatophor, sondern im Cytoplasma. Daß die Körner vielfach den Chromatophoren anliegen, ist in dieser Frage kein entscheidender Umstand. Es ist auch noch nicht definitiv entschieden, ob die Paramylumkörner bei lange fortgesetzter Verdunkelung verbraucht werden und schwinden. Diastase greift sie nicht an. Größere Mengen von Paramylum gewann GOTTLIEB dadurch, daß er Euglenen mit viel Wasser angerührt, durch ein feines Drahtsieb goß, mit Äther, Alkohol und schließlich mit kochendem Alkohol und HCl behandelte, hierauf in Wasser verteilte und durch ein Baumwolltuch kolierte. Aus der Flüssigkeit setzt sich das Paramylum ab, das in KOH gelöst und mittels HCl. unter Alkoholzusatz wieder gefällt wird. Es soll bei der Hydrolyse Glucose liefern, hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und gibt mit Br und Ag_2O oxydiert nach HABERMANN (6) Gluconsäure.

Als Leucosin wurde von KLEBS (7) ein Inhaltsstoff bei Dinobryon bezeichnet, der nach MEYER jedoch nicht wie KLEBS annahm, eiweißartiger Natur ist, sondern ein Kohlenhydrat zu sein scheint. Es bildet sich bei

---

1) CLAUTRIAU, Miscell. biol. dédiés au Prof. Giard. Paris (1899), p. 114. F. OLTMANNS, Morphol. u. Biol. d. Algen (1905), *II*, 147. O. RICHTER, Die Ernährung d. Algen (Leipzig 1911) [Monogr. u. Abhandl. d. Internat. Revue d. ges. Hydrobiologie, *II*). — 2) J. GOTTLIEB, Lieb. Ann., *75*, 51 (1850). — 3) CHAWKIN, Just Jahresber. (1888), *I*, 169. — 4) ZOPF, Schenks Handb. d. Botan., *3*, II, 17 (1887). — 5) KLEBS, Untersuch. a. d. botan. Inst. Tübingen, *I*, 270 (1883); Botan. Ztg. (1884), p. 567. SCHMITZ, Jahrb. wiss. Botan., *15*, I (1884); Botan. Ztg. (1884), p. 809. O. BÜTSCHLI, Arch. Protistenkunde, *7*, 197 (1906). CH. TERNETZ, Jahrb. wiss. Botan., *51*, 441 (1912). — 6) HABERMANN, Lieb. Ann., *172*, 14. — 7) KLEBS, Ztsch. wiss. Zoolog., *55*. LEMMERMANN, Ber. Botan. Ges., *18*, 506 (1900).

reichlicher Versorgung der Organismen mit Kohlenhydraten unabhängig von der Belichtung.

Nicht viel sicheres weiß man bezüglich der Kohlenhydrate der Bacillariaceen, Peridineen und Cyanophyceen. Bei der erstgenannten dieser Gruppen findet vielleicht überhaupt nur Speicherung von Fett statt und nicht von Reservekohlenhydraten. Doch ist das Vorkommen von Glykogen hier nicht ganz ausgeschlossen. Bei den Peridineen wurde Vorkommen von Amylumkörnchen beobachtet. Da sich verschiedene Cyanophyceen, wie Nostocaceen und Oscillarien mit Jod braun färben, so hat schon ERRERA (**1**) daran gedacht, daß hier Glykogen oder ähnliche Kohlenhydrate vorliegen könnten, und auch für eine grüne Euglenacee, Colacium vesiculosum, wurde dieselbe Vermutung ausgesprochen. Nach HEGLER (**2**) ist in der Tat hier Glykogen vorhanden und man kann dasselbe durch anhaltende Verdunkelung zum Schwinden bringen. BEIJERINCK (**3**) hat auch für eine Grünalge, Chlorella variegata die Gegenwart von Glykogen festgestellt. Das Paraglykogen der Zooprotisten hat ERRERA bei der Merismopedia glauca Näg. und elegans A. Br. nachgewiesen. Im übrigen sind die Reservestoffe der Blaualgen noch wenig geklärt. Nach A. FISCHER (**4**) ist in Anabaena ein besonderes Kohlenhydrat, Anabaenin, enthalten, welches durch Enzymwirkung („Anabaenase") löslich ist. Das japanische Nostoc Phylloderma soll angeblich über 50% Stärke enthalten (**5**). Die von BORZÌ und HIERONYMUS als „Cyanophycin" bezeichneten Körnchen, welche oft in großer Menge im parietalen Plasma vorkommen, wurden von ZACHARIAS und NADSON für Kohlenhydratsubstanzen gehalten, während sie durch CHODAT und MANILESCO, sowie A. FISCHER für eiweißartige Inhaltsstoffe erklärt wurden. PALLA (**6**) hatte die Cyanophycinkörner bei Gloeotrichia Pisum für das erste sichtbare Assimilationsprodukt gehalten. In den Sporen sollen sie als Reservestoffe fungieren.

Bei den höheren Algengruppen tritt sehr häufig Stärke als Reservestoff in den Chloroplasten auf, schon von den niederen Chlorophyceen angefangen. Doch fehlt anscheinend die Phanerogamenstärke den großen Formenkreisen der Braun- und Rotalgen vollständig. Von Interesse ist das anscheinend nicht seltene Vorkommen von optisch inaktivem Tetrit, Erythrit, bei den Protococcaceen. BAMBERGER und LANDSIEDL wiesen Erythrit auch in Trentepohlia Iolithus nach (**7**). Es ist zu vermuten, daß der Erythrit auch in den Flechten, wo er wie in Roccella Phycopsis mitunter reichlich vorkommt, an die Algenzellen gebunden ist (**8**). Mannit ist zuerst von STENHOUSE (**9**) in verschiedenen Laminariaarten nachgewiesen worden, wo er den getrockneten Thallus oft als weißer Überzug bedeckt. Nach den Untersuchungen von KYLIN (**10**) ist der Mannit bei Braunalgen eine sehr verbreitete Substanz. Stärke fehlt in den Chloroplasten mancher Grünalgen gänzlich, wie von Vaucheria und anderen Siphoneen wohlbekannt ist. Es bleibt noch zu untersuchen, ob hier irgendwie lösliche Kohlenhydrate außer Fett vorkommen. Bei parasitischen Chlorophyceen, wie Phyllosiphon und Phytophysa kommen Körnchen vor, welche in ihrem Verhalten zu Jod

---

1) ERRERA, Ber. Botan. Ges. (1887), p. LXXVII, Anm. Glycogène et Paraglycogène (Bruxelles 1905). — **2**) R. HEGLER, Jahrb. wiss. Botan., *36*, 229 (1901). HEINZE, Zentr. Bakt. II, *12*, 56 (1904). — **3**) BEIJERINCK, Rec. trav. botan. Néerland. (1904), Nr. 1. — **4**) A. FISCHER, Botan. Ztg. (1905), *1*, 65. — **5**) NAMIKAWA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 123 (1906). — **6**) PALLA, Jahrb. wiss. Botan., *25*, 511 (1893). — **7**) BAMBERGER u. LANDSIEDL, Monatsh. Chem., *21*, 571 (1900). — **8**) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *73*, 113 (1906). — **9**) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., *51*, 349 (1844). — **10**) H. KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 174 (1913).

Ähnlichkeit mit Florideenstärke oder mit „Amylodextrinstärke" zeigen (1). Sie wurden bei Phytophysa als „Cellulinkörner" beschrieben, doch ist es unsicher, ob sie mit den gleichnamigen von Saprolegnia bekannten Gebilden etwas zu tun haben; dasselbe gilt von den durch SCHAARSCHMIDT (2) von Vaucheria angegebenen Cellulinkörnern, die durch Chlorzinkjod und durch verdünnte H_2SO_4 nicht verändert werden, und gut mit Nigrosin, im inneren Teile auch mit Eosin, färbbar sind. Die Dasycladaceen enthalten, wie NÄGELI und CRAMER (3) zuerst mitgeteilt haben, meist Inulin als Reservekohlenhydrat im Zellsaft gelöst. So ist es bei Botryophora, Acetabularia und Polyphysa peniculus. Stärke fand CRAMER nur in der letztgenannten Art sowie bei Neomeris Kelleri. Nach ERNST (4) führen auch manche Derbesiaarten Stärke.

Die Kohlenhydrate der Florideen und Braunalgen weichen in vieler Hinsicht stark von den bei Grünalgen vorkommenden ab. Die stärkeartigen Inhaltskörper der Florideenzellen sind schon von NÄGELI und VAN TIEGHEM behandelt und später von SCHMITZ und SCHIMPER, in neuerer Zeit besonders von HANSEN, BRUNS, KOLKWITZ und KYLIN studiert worden (5). Die Körner sehen den Phanerogamenstärkekörnern meist sehr ähnlich, verhalten sich jedoch gegen Jodlösung ganz anders. In starker Jodlösung werden sie nach KYLIN und BRUNS zunächst gelbbraun, quellen sodann stark auf unter Annahme einer violetten Färbung, welche beim Liegen in Wasser wieder schwindet. Daher sieht man in den Präparaten oft verschiedene rote und violette Farbentöne nebeneinander. Im polarisierten Lichte zeigen die Körner dieselben Erscheinungen wie die gewöhnlichen Amylumkörner. KOLKWITZ wies nach, daß diese Stärkekörner bei den Florideen in sehr allgemeiner Verbreitung vorkommen. Zweifellos besitzen sie hier die Bedeutung von Reservekohlenhydraten, wie die Phanerogamenstärke. Nach HENCKEL und KYLIN ist es gegenüber früheren Angaben ganz sicher, daß die Florideenstärkekörner an der Oberfläche der Chromatophoren entstehen und sich später ablösen, woher es kommt, daß sie oft eine schalenartige, einerseits konkave, andererseits konvexe Form haben. KYLIN hat nachgewiesen, daß die Florideenstärke bei der Hydrolyse Glucose liefert und daß sie in warmem Wasser verkleistert, durch Malzdiastase leicht angegriffen wird, während die unveränderten Körner nicht gelöst werden. Die Kenntnis der Kohlenhydrate der Braunalgen war bis auf die neueste Zeit in sehr ungeklärtem Zustande und ist erst in der allerjüngsten Zeit durch die angeführte Arbeit von KYLIN beträchtlich gefördert worden. Die schon von BAUER (6) stammende Angabe über das Vorkommen von reduzierendem Zucker in Braunalgen wurde bestätigt, so daß Glucose und Fructose auch bei diesen Pflanzen als normale Assimilationsprodukte angesehen werden dürfen. Hingegen fehlt Stärke vollständig. Nach KYLIN dürfte ein in vier weit verbreiteten Formen nachgewiesenes lösliches dextrinartiges Kohlen-

---

1) SCHMITZ, Botan. Ztg. (1882), p. 541. JUST, Ebenda, p. 23. Mme WEBER-VAN BOSSE, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *8*, 165 (1890). — 2) J. SCHAARSCHMIDT, Just Jahresber. (1884), *I*, 220; (1885), *I*, 390. — 3) NÄGELI, Sitz.ber. bayr. Akad. (1862). C. CRAMER, Denkschr. d. Schweiz. Gesellsch., *30* (1887). — 4) A. ERNST, Botan. Zentr., *99*, 485 (1905). — 5) NÄGELI, Die Stärkekörner (1858), p. 533. VAN TIEGHEM, Compt. rend., *61*, 804 (1865). MER, Bull. Soc. Botan., *22*, 146 (1875). SCHMITZ, Chromatophoren d. Alg. (1882), p. 151. SCHIMPER, Jahrb. wiss. Botan., *16*, 199. BELZUNG, Ann. Sci. Nat. (7), *5*, 224. HANSEN, Mitteil. Zoolog. Stat. Neapel, *11*, II. E. BRUNS, Flora (1894), Erg.-Bd., p. 173. KOLKWITZ, Ber. Botan. Ges., *17*, Generalvers., p. 173. Wiss. Meeresuntersuch., Abt. Helgoland (1900); Ztsch. wiss. Mikr., *17*, 263 (1900). HENCKEL, zit. bei KYLIN, l. c. (1913). BÜTSCHLI, Verhandl. Naturhistor. med. Ver. Heidelberg, *7*, 519 (1904). — 6) BAUER, Ber. Chem. Ges., *22*, 618 (1889).

hydrat, das Laminarin, die Stärke vertreten. Laminarin ist in seiner Lösung linksdrehend und scheint bei der Hydrolyse ausschließlich Glucose zu liefern. Dieses Laminarin wurde schon von SCHMIEDEBERG vor längerer Zeit angegeben, doch wurde damals auf die physiologische Rolle dieser Substanz nicht eingegangen (1). Die stark lichtbrechenden Bläschen, welche in Fucaceenzellen sehr verbreitet sind, sind kleine Gerbstoffvacuolen. Den Inhalt derselben hatte HANSTEEN (2) als „Fucosan" bezeichnet und ihn erst als Kohlenhydrat, sodann als Glucosid mikrochemisch bestimmt. Nach KYLIN (3) kann darüber kein Zweifel sein, daß es sich um eine phenolartige Substanz handelt, die oxydabel ist und postmortal jenen Farbstoff liefert, welcher schon seit langem als „Phycophaein" in der Algenchemie eine große Rolle spielt und früher meistens als nativer Chromatophorenfarbstoff angesehen wurde, bis besonders MOLISCH und TSWETT (4) zeigten, daß es sich um ein postmortal entstandenes Produkt handle.

Nach den Analysen von KÖNIG und BETTELS (5) beträgt der Gehalt der Meeresalgen an wasserlöslichen Kohlenhydraten nicht selten 40—50% der Trockensubstanz, wobei es aber nicht leicht zu sagen ist, ob nicht ein größerer Anteil derselben auf Rechnung von Membranschleimen fällt.

§ 2.

Resorption von Kohlenhydraten und Kohlenstoffgewinnung durch Algen.

Soweit in der Natur bei Algen saprophytische und parasitische Ernährungweise in Betracht kommt, darf wohl auch die Bildung von verschiedenen auf Kohlenhydrate einwirkenden Enzymen durch diese Organismen angenommen werden. Doch ist auf diesem Gebiete noch recht wenig bekannt. Für eine farblose Euglenidenform, die Astasia ocellata, hat CHAWKIN die Produktion von Amylase sichergestellt, die bei Protozoen ja weit verbreitet nachgewiesen ist. Die künstliche Kultur von verschiedenen niederen Algen, ebenso auch von Algen, welche als Flechtengonidien leben, hat zuerst BEIJERINCK erfolgreich durchgeführt und gezeigt, daß man dieselben ganz gut auf Zuckerpeptonagar gedeihen lassen kann (6) Ubrigens scheint nach späteren Erfahrungen von ARTARI (7) die Gonidienalge der Flechte Xanthoria parietina auf Zuckerpeptongelatine besser zu wachsen, als die höchstwahrscheinlich zu derselben Art gehörige freilebende Chlorococcum infusionum. Es schienen nach ARTARI übrigens auch bei freilebenden Algen Rassendifferenzen bezüglich der Neigung zur saprophytischen Lebensweise zu existieren. Chlorella vulgaris bleibt nach ARTARI und RADAIS (8) auch bei Zuckerdarreichung schön grün, während Stichococcus in Lichtkultur auf Zuckernährboden weniger Chlorophyll ausbildet und sogar farblos wird (9).

---

1) SCHMIEDEBERG, Tageblatt. Vers. Naturf. u. Ärzte Straßburg (1885). — 2) HANSTEEN, Jahrb. wiss. Botan., *24*, 317 (1892); *35* (1900). CRATO, Botan. Ztg. (1893), *I*, 157. BRUNS, l. c. Für Dictyota: HUNGER, Jahrb. wiss. Botan., *38*, 70 (1902). — 3) KYLIN, Arkiv f. Botan., *11*, Nr. 5 (1912); l. c. (1913). — 4) H. MOLISCH, Botan. Ztg., *63*, I, 131 (1905). M. TSWETT, Ber. Botan. Ges., *24*, 235 (1906). — 5) J. KÖNIG u. BETTELS, Ztsch. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, *10*, 457 (1905). — 6) BEIJERINCK, Botan. Ztg. (1890), p. 725; Zentr. Bakt., *13*, 368 (1893). Lit. bei O. RICHTER, Ernährung d. Algen (Leipzig 1911). — 7) A. ARTARI, Ber. Botan. Ges., *20*, 172 (1902). — 8) RADAIS, Compt. rend., *130*, 793 (1900). — 9) MATRUCHOT u. MOLLIARD, Ebenda, *131*, 1248 (1900); Rev. gén. Botan., *14*, 113 (1902). Auch BEIJERINCK, l. c. KRÜGER, Zopfs Beitr., *4* (1894). CHARPENTIER, Ann. Inst. Pasteur, *17*, 369 (1903). PAMPALONI, Nuov. Giorn. Botan. Ital., *10*, 602 (1903).

ARTARI fand den Scenedesmus acutus besonders geeignet um das Verschwinden des Chlorophylls bei saprophytischer Lebensweise zu zeigen. Nach CHODAT (1) verliert Hormococcus sein Chlorophyll nur in Glucosekulturen, nicht aber in Glycerinkulturen, die viel weniger üppig sind als die ersteren.

Besonderes Interesse beanspruchen die bei Reinkulturen von Diatomeen erzielten Ergebnisse, die sich allerdings vorläufig nur auf eine farblose und eine farbstofführende Art der Gattung Nitzschia sowie eine Navicula beschränken. Nach O. RICHTER (2) nützen die rein gezüchteten braunen Arten Navicula minuscula und Nitzschia Palea Glucose, Inulin, Saccharose, Mannit und Dulcit sehr gut aus, darunter die beiden erstgenannten Stoffe am besten, und können Milchzucker und Galactose nicht verwerten. Glycerin ist ein mäßiger Nährstoff. Dasselbe gilt von der farblosen Nitzschia putrida Ben. Alle Arten wirken auf Agar lösend und produzieren offenbar ein auf Agar hydrolysierend einwirkendes Enzym, Gelase. Amylase aufzufinden gelang bei ihnen nicht.

Nostoc punctiforme wird nach BOUILHAC (3) im Dunkeln auf zuckerhaltigem Nährboden nicht farblos. Diese Alge verarbeitet gut Glucose, Maltose, Saccharose und Stärke, hingegen nicht Fructose, Galactose, Sorbose, Trehalose, Melezitose, Raffinose, Mannit, Dulcit, Arabinose, Xylose, Dioxyaceton, Perseit, Dextrin und Gummi arabicum; Milchzucker unterhielt geringes Wachstum. Manche dieser Angaben müssen wohl noch mit reinen Präparaten nachgeprüft werden; dasselbe gilt von der Angabe RICHTERS über die schlechte Wirkung von Fructose bei Diatomeen. Daß Cyanophyceen bei heterotropher Kultur im Dunkeln nicht farblos werden, hat neuerdings PRINGSHEIM (4) für reinkultivierte Formen bestätigt.

Die Resorption von Kohlenhydraten durch verschiedene Grünalgen ist oft untersucht worden. Nach KLEBS (5) bilden entstärkte Zygnemafäden im Dunkeln lebhaft Stärke in 5%igem Glycerin, aber nicht in Rohrzuckerlösung. Hydrodictyon hingegen zeigt ebenso wie Phanerogamenblätter Stärkebildung in Lösungen von Maltose und Saccharose. Nach den Erfahrungen von NADSON (6) ist beim Einlegen von Spirogyra-, Hydrodictyon-, Oedogonium- und Cladophoraarten in Saccharose, Glucose oder Glycerin in allen Fällen Stärkebildung zu erzielen. Daß speziell Glycerin zur Stärkeformation bei Algen sehr verbreitet geeignet ist, vielleicht häufiger als bei Phanerogamenblättern, geht auch aus Beobachtungen von DE VRIES und von ASSFAHL hervor (7). Die Polysaccharide wurden noch wenig untersucht. Cystococcus humicola speichert nach CHARPENTIER (8) gleichfalls reichlich Stärke, wenn er im Dunkeln auf Glucose kultiviert wird.

Nachdem ZUMSTEIN (9) für Euglena gracilis angegeben hatte, daß sie Citronensäure als alleinige Kohlenstoffnahrung ausnützt, ist es TREBOUX (10) gelungen nachzuweisen, daß eine ganze Reihe von Chloro-

1) CHODAT, Bull. de l'Herb. Boissier (1903), Nr. 7, p. 648. — 2) O. RICHTER, Ber. Botan Ges., *21*, 493 (1903); Sitz.ber. Wien. Ak., *115*, I (Januar 1906); Denkschrift Wien. Ak., *84* (1909). — 3) R. BOUILHAC, Compt. rend., *125*, 880 (1897); *133*, 55 (1900). — 4) E. PRINGSHEIM, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*, 49 (1913). — 5) KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *II*, 538 (1888); Botan. Ztg. (1891), Nr. 48. — 6) NADSON, Botan. Zentr., *42*, 48 (1890). — 7) H. DE VRIES, Botan. Ztg. (1888), p. 229. ASSFAHL, Diss. (Erlangen 1892). — 8) CHARPENTIER, Compt. rend., *134*, 671 (1902). — 9) H. ZUMSTEIN, Jahrb. wiss. Botan., *34* (1899). H. PRINGSHEIM, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*, 1 (1913) erzielte weniger gute Nährerfolge mit Citrat. — 10) O. TREBOUX, Ber. Botan. Ges., *23*, 432 (1905).

phyceen im Dunkeln Oxysäuren und auch Glieder der Essigsäurereihe als Kohlenstoffnahrung verwenden. Auf essigsaurem Kali gediehen Chlorella, Scenedesmus, Raphidium, Kirchneriella, Coelastrum, Westella, Protococcus, Microthamnium, Haematococcus und Chlamydomonas. Für eine Art der letztangeführten Gattung war Zucker sogar schlechter als Acetat. Scenedesmus und Coelastrum verarbeiten Lactat, während die Ausnützung von Butyrat bei Euglena viridis sichergestellt werden konnte. Nach TOBLER (1) ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Kohlenstoffnahrung der Flechtengonidien teilweise in organischen Säuren besteht, welche der Pilzsymbiont hervorbringt.

LOEW und BOKORNY (2) haben sehr zahlreiche Versuche an Spirogyren über die Möglichkeit einer Verwertung verschiedener Kohlenstoffverbindungen angestellt, die größtenteils bisher nicht wiederholt und bestätigt worden sind. Bei Lichtversuchen dürfte es in vielen Fällen nicht leicht sein, die Kohlensäureassimilation völlig auszuschließen. Jedenfalls werden Algen, die längere Zeit währende Verdunklung ohne Schaden aushalten, bei Nachprüfungen besonders zu berücksichtigen sein. BOKORNY konnte bei Darreichung von Methylal an verdunkelte Spirogyren keine Nährwirkung und Stärkebildung konstatieren, während im Licht unter möglichst gutem CO_2-Ausschluß reichlich Stärke auf Kosten des Methylals entstanden sein soll. Welche Rolle das Licht hierbei spielte, läßt sich nicht beurteilen. Asparaginsäure soll Spirogyren auch im Dunkeln Kohlenstoffversorgung bieten können, weniger gut Hexamethylentetramin. Beide Stoffe dienten auch als N-Quellen. Nach späteren Angaben der genannten Autoren bildet Spirogyra auch aus formaldehydschwefligsaurem Natron bei mäßiger Beleuchtung viel Stärke, und positive Ernährungserfolge sind ferner erzielbar bei Darreichung von Glykol, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure 0,1 %, Valeriansäure 0,1 %, Milchsäure 0,1 %, Acetessigester, Bernsteinsäure 0,1 %, Citronensäure, saurem Calciumtartrat, saurem Calciummalat, Glykokoll, Trimethylamin 0,05 %, Tyrosin, Leucin, Urethan, Harnstoff 0,05 %, Hydantoin, Kreatin und Pepton. HARTLEB (3) fand Stärkebildung aus Methylalkohol bei Spirogyren und erzielte ungünstige Ergebnisse mit Essigsäure und Oxalsäure. Maleinsäure ist für Spirogyra nach ISHIZUKA (4) viel giftiger als Fumarsäure. Jedenfalls geht aus dem bisher an Algen gewonnenen Materiale hervor, daß häufig Zwischenformen zwischen autotropher, streng auf der photosynthetischen Kohlensäureassimilation fußender Ernährung und hemisaprophytischen Ernährungsformen zu beobachten sein werden. Die Verhältnisse sind hier sicher weit variabler als bei den autotrophen Blütenpflanzen. Damit hängt natürlich die Frage zusammen, inwieweit wir dem Cytoplasma der Algen die Fähigkeit zusprechen dürfen, Zucker zu bilden, eine Fähigkeit, die, wie aus den Versuchen von LAURENT hervorgeht, bei den Moosen, Farnpflanzen und Phanerogamen möglicherweise auf die den Hexosen zunächststehenden Stoffe, wie das Glycerin, beschränkt ist. Doch wären umfassende Untersuchungen im Hinblick auf diese spezielle fundamental wichtige Fragestellung dringend geboten.

---

1) TOBLER, Ber. Botan. Ges., *29*, 3 (1911). — 2) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Journ. prakt. Chem., *144*, 272 (1887). BOKORNY, Ber. Botan. Ges., *6*, 116 (1888). BOUILHAC, Botan. Zentr., *89*, 463 (1902). LOEW, Ebenda, *94*, 315 (1890). BOKORNY, Ber. Botan. Ges., *9*, 103 (1891); Biolog. Zentr., *17*, 1 (1897). — 3) HARTLEB, Beihefte botan. Zentr., *5*, 490 (1895). — 4) ISHIZUKA, Botan. Zentr., *71*, 367 (1897).

Anhang: **Bemerkungen über den Kohlenhydratstoffwechsel bei Moosen und Farnen.**

Die Verhältnisse nähern sich bei den Moosen schon so stark den bei den Blütenpflanzen zu besprechenden Grundzügen, daß sich eine gesonderte Darstellung der Befunde bei diesen Pflanzen nur auf die Hervorhebung einiger weniger Dinge im Anhang an die übrigen Kryptogamen beschränken kann. Sowohl Moose als Farne führen in ihren Sporen neben sehr viel Fett nur wenig Kohlenhydrat als Reservestoff. Moossporen sind nach dieser Richtung noch kaum analysiert. Lycopodiumsporen enthalten nach BUCHOLZ und REBLING gegen 3% Zucker, nach LANGER 2,1% Saccharose neben viel Fett (**1**). In den unterirdischen Teilen ist bisher nur Stärke als Reservestoff bekannt. Ebenso gehören die Blätter zu jenen Organen, welche typisch Stärke als Reservestoff bilden. Für Moosblätter hat PFEFFER (**2**) die Bildung von Stärke aus dargereichtem Zucker nachgewiesen. MARCHAL (**3**) fand Stärkebildung bei Moosblättern nach Darreichung von Glucose, Saccharose, Maltose und Lactose, sowie auch Dextrin, hingegen nicht aus organischen Säuren. Das Verschwinden der Stärke aus den Blattzellen bei Verdunklung ist binnen einer Nacht nicht vollständig zu erreichen, sondern bedarf längerdauernder Verdunklung. Auch Protonemen lassen sich auf Glucosesubstrat gut kultivieren. Dabei beobachtete GOEBEL (**4**), daß starke Stärkespeicherung in den Zellen einsetzt und die Bildung von Moosknospen unterbleibt. Man kann solche Erscheinungen mit GOEBEL der Ausbildung von Jugendformen vergleichen. Auch LAAGE (**5**) berichtete über die Ernährung von Moosprotonemen mit Glucose.

Analoge Untersuchungen stellte PERRIN (**6**) mit der Ernährung von Farnprothallien durch Zuckerlösung an.

Abschnitt 3: **Die Saccharide im Stoffwechsel der Blütenpflanzen.**

Zehntes Kapitel: **Die Reservekohlenhydrate der Samen.**

§ 1.
Zuckerarten.

Wenn auch Hexosen in ruhenden Samen sich in manchen Fällen sicher nachweisen lassen, so ist ihre Menge doch so klein, daß ihre Bedeutung nur die eines Intermediärproduktes sein kann. In der Gerste fand O'SULLIVAN (**7**) 0,62—1,1 % an Glucose, Fructose und Maltose; Glucose und Fructose sind ferner durch CASTORO aus den Samen von Cicer arietinum angegeben (**8**) und von BOURDET (**9**) aus der Kolanuß.

---

1) Vgl. FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 3. Aufl. (1891), p. 252. — **2**) PFEFFER, Arbeit. a. d. botan. Inst. Tübingen, *2*, 310 (1886). — **3**) EL. et EM. MARCHAL, Soc. Roy. Botan. Belg., *43*, 115 (1906). — **4**) K. v. GOEBEL, Beihefte botan. Zentr., *21*, I, 325 (1907). — **5**) A. LAAGE, Ebenda (1907), p. 76. — **6**) C. PERRIN, Thèse Paris (1908). — **7**) O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. (1886), *1*, 58. — **8**) CASTORO, Gaz. chim. ital., *39*, I, 608 (1909). — **9**) L. BOURDET, Bull. Sci. Pharm., *16*, 650 (1909). Die gegenteiligen Angaben von POEHL, Pharm. Ztg. f. Rußland, *13*, 321 (1874) und ASBOTH, Chem.-Ztg., *12*, 25, 53 (1888) enthalten unbegründete Zweifel.

Saccharose hingegen kann bereits als ein wichtigeres Samenkohlenhydrat angesehen werden, und ihre Verbreitung ist nach den Untersuchungen von SCHULZE und dessen Mitarbeitern (1) eine sehr allgemeine in Stärke- und Fettsamen.

Als Reservestoff darf sie direkt beim Zuckermais angesprochen werden, wo die Rohrzuckermenge bis zu 11% ansteigt (2). Viel Rohrzucker enthalten auch die Sojabohne (3), ferner 4% Saccharose die Samen von Aleurites moluccana (4), 3% die Samen von Xanthium strumarium (5) und ähnliche Werte dürften häufig erreicht werden. In Pinus Cembra fanden SCHULZE und GODET (6) 6% und vermißten überhaupt Rohrzucker nur in dem einzigen Falle des Samens von Lupinus. Im Kastanienmehl fand LEONCINI (7) über 26% Rohrzucker. In Getreidesamen ist Saccharose mehrfach nachgewiesen: für Hordeum durch KÜHNEMANN (8), für Oryza und Triticum durch MARCACCI (9). Im ruhenden Gerstenkorn soll die untere dem Embryo benachbarte Hälfte weniger Saccharose enthalten als die obere (10). Von Leguminosen sind mit positivem Erfolge geprüft Phaseolus (11), Cicer (12), Arachis (13), Pisum und viele andere. Weitere Angaben beziehen sich auf Coffea (14), Camellia und Ginkgo (15), Myristica (16), Strychnos (17). VALLÉE (18) fand bei

süßen Mandeln	2,97 %	Saccharose	0,09 %	reduzierenden	Zucker
bitteren „	2,94 %	„	0,12 %	„	„
Ricinussamen	1,06 %	„	0,12 %	„	„
Cucurbita	1,37 %	„	0,12 %	„	„
Pistacia	3,26 %	„	0,20 %	„	„
Sesamum	0,64 %	„	0,14 %	„	„
Kokkelskörnern	0,61 %	„	1,05 %	„	„

Zum Nachweise von sehr geringen Rohrzuckermengen ist vor allem das von SCHULZE (19) ausgebildete Verfahren der Fällung mit heißer Strontianlösung zu empfehlen. Doch kommt man bei Vorhandensein etwas größerer Mengen schon mit der Extraktion durch 95% Alkohol bei 50° aus. Zum qualitativen Nachweis kann man die Behandlung mikroskopischer Schnitte mit Invertinlösung heranziehen (20). Nach PAPASOGLI (21) sollen Rohrzucker und Raffinose mit alkalischer verdünnter Kobaltlösung eine amethystfarbige Reaktion geben, während Maltose und Glucose eine himmelblaue Färbung erzeugen.

---

1) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ztsch. physiol. Chem., *20*, 511 (1895); *27*, 267 (1899); Ber. Chem. Ges., *27*, 62 (1894); Ztsch. physiol. Chem., *52*, 404 (1907). — 2) WASHBURN u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *22*, 1047 (1889). — 3) STINGL u. MORAWSKI, Monatsh. Chem., *8*, 82 (1887). — 4) CHARLES, Jahresber. Agrik.chem. (1879), p. 106. — 5) A. ZANDER, Ber. Chem. Ges., *14*, 2587 (1881). — 6) E. SCHULZE u. GODET, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 279 (1909). — 7) G. LEONCINI, Staz. sper. agric. ital., *44*, 113 (1911). — 8) G. KÜHNEMANN, Ber. Chem. Ges., *8*, 387 (1875). — 9) MARCACCI, Just Jahresber. (1889), *I*, 41. — 10) HERMANAUZ, Ebenda (1876), *I*, 877. — 11) W. MAXWELL, Amer. Chem. Journ., *12*, 265 (1890). — 12) CASTORO, Gaz. chim. ital., *39*, I, 608 (1909). — 13) ANDOUARD, Compt. rend., *117*, 298 (1893). — 14) SCHULZE, Chem.-Ztg., *17*, 1263 (1893). EWELL, Amer. Chem. Journ., *14*, 473 (1892). GRAF, Chem. Zentr. (1901), *II*, 1237. — 15) SUZUKI, Chem. Zentr. (1902), *II*, 379. — 16) BRACHIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *18*, 16 (1903). — 17) J. LAURENT, Ebenda (7), *15*, 225 (1907). — 18) VALLÉE, Ebenda (6), *17*, 272 (1903). — 19) SCHULZE u. SELIWANOFF, Landw. Versuchsstat., *34*, 408 (1887); *73*, 35 (1900); Ztsch. physiol. Chem., *52*, 404 (1907). — 20) C. HOFFMEISTER, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 687 (1898). — 21) PAPASOGLI, Jahresber. Agrik.chem. (1895), p. 501.

Raffinose ist schon wiederholt in ruhenden Samen nachgewiesen. RITTHAUSEN fand sie im Gossypiumsamen (1), O'SULLIVAN (2) im Gerstenendosperm, SCHULZE und FRANKFURT (3) im Embryo von Triticum. In neuerer Zeit wurde sie in Samen von Entada und Erythrina durch BOURQUELOT konstatiert (4). Raffinose wird zugleich mit Saccharose durch Strontianlösung gefällt und die beiden Zucker werden durch ihre ungleiche Löslichkeit in Weingeist getrennt. Die Raffinose bleibt im Rückstande nach wiederholtem Auskochen zurück. Die Reaktion nach SELIWANOFF mit Resorcin und HCl haben Rohrzucker und Raffinose gemeinsam.

Das in Viciasamen enthaltene Glucosid Vicianin liefert bei der Hydrolyse nach BERTRAND und WEISWEILLER (5) eine Hexopentose, die Vicianose, deren Lösung rechtsdrehend ist und nicht durch Hefe vergoren wird. Ihre Komponenten sind Glucose und Arabinose. Endlich wäre die Lupeose zu erwähnen, welche zuerst durch SCHULZE in den Samen einiger Lupinusarten aufgefunden wurde (6) und von TANRET (7) als Strontianverbindung auch aus Phaseolus, Lens, Trifolium, Galega, Soja isoliert werden konnte. Wahrscheinlich ist die Lupeose mit Stachyose identisch. Noch ungeklärt ist die Natur einiger anderer durch SCHULZE isolierter Kohlenhydrate aus den Samen von Phaseolus, Onobrychis, Sinapis und Picea.

§ 2.
Stärke.

I. Vorkommen. Wenngleich die Reservestoffe des reifen ruhenden Samens meist aus Fett bestehen, so ist doch sehr reichliche Speicherung von Stärke im Nährgewebe kein seltenes Vorkommnis und nach den ausführlichen, durch mikroskopische Untersuchung belegten Angaben von NÄGELI (8) dürfte etwa $^1/_{10}$ aller Gattungen der Phanerogamen Stärkesamen besitzen. Im unreifen Zustande pflegen allerdings auch Fettsamen Stärke zu führen, was bei der mikroskopischen Untersuchung von getrocknetem Material beachtet werden muß. Von Gymnospermen und Monocotyledonen hat ungefähr die Hälfte der Familien und Gattungen Stärkenährgewebe; von den Dicotyledonen besitzt nur $^1/_6$, von der Abteilung der Sympetalen nur $^1/_{14}$ der Familien und ein noch viel kleinerer Bruchteil der Gattungen Stärkesamen. Sehr häufig ist das Vorkommen von Stärke im Samennährgewebe ein durchgreifendes Gattungs-, ja Familien-, selbst Ordnungsmerkmal (Farinosae, Centrospermae). Stärke und Fett verteilen sich oft auf Nährgewebe und Embryo (Gramineen, Caryophyllaceen), sind aber in manchen Fällen, wie bei vielen Papilionaceen miteinander in denselben Zellen vorhanden.

Unter den Gymnospermen sind die Cycadeen, Gnetaceen und Ginkgo als Stärkeendosperm führende Pflanzen anzuführen, während bei

---

1) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., *29*, 351 (1884). SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *18*, 1779 (1885). RISCHBIET u. TOLLENS, Ebenda, p. 2611. SACC, Chem. Zentr. (1885), p. 125. — 2) O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. (1886), *1*, 70; Chem. News, *52*, 293 (1885). — 3) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. Chem. Ges., *27*, 64 (1894). SCHULZE u. GODET, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 279 (1909). — 4) BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *149*, 361 (1909); Journ. Pharm. et Chim., *30*, 162 (1910). — 5) G. BERTRAND u. WEISWEILLER, Compt. rend., *150*, 180 (1910). — 6) SCHULZE u. STEIGER, Landw. Versuchsstat., *41*, 210. MERLIS, Ebenda, *48*, 419. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 294 (1909); *69*, 366 (1910). — 7) G. TANRET, Compt. rend., *155*, 1526 (1912). — 8) NÄGELI, Die Stärkekörner (1858), p. 378 u. 535.

den Coniferen nur in einzelnen Fällen neben Fett auch etwas Stärke vorzukommen scheint (1). Von den monocotyledonen Gruppen sind die Gräser, Cyperaceen, Farinosen, Bromeliaceen, Juncaceen, Musaceen hervorzuheben; von den Dicotyledonen die Piperaceen, Loranthaceen, Quercus, Castanea, die Polygonaceen, Centrospermen, die Nymphaeaceen, Droseraceen, Anacardiaceen, Aesculus, Bombacaceen und Sterculiaceen, Dipterocarpaceen, Cistaceen, Myrtaceen als Stärke in ihren Samen enthaltend zu nennen. Von den Sympetalen, bei denen nur sehr selten Stärke im Samennährgewebe gefunden wird, seien erwähnt die Plumbagaceen, Aegiceras, wenige Sapotaceen, Avicennia und Acanthus.

II. Quantitative Verhältnisse. Bei reichlichem Stärkegehalt kann die Menge des Amylums bis 80 % des Trockengewichtes betragen und 60—70 % ist die Regel bei reichlich Stärke enthaltendem Nährgewebe. Die zahlreichen in der Literatur vorhandenen Angaben sind teilweise recht unverläßlich, da nicht immer ausreichende Methoden zur Bestimmung der Stärke in Anwendung kamen. Aus der als „stickstoffreie Extraktivstoffe" bezeichneten Zahl der praktischen Analyse kann man nur mit großer Vorsicht Rückschlüsse auf den Stärkegehalt machen, da diese Zahl nicht selten auch bei notorisch stärkefreien Samen in einem ziemlich hohen Prozentsatze ausgewiesen wird. Außerdem ist sehr häufig auf den Wassergehalt des lufttrockenen Materials und auf die Samenschale keine Rücksicht genommen, so daß die Sammlung genauer, nicht nur dem praktischen Bedarf genügender Analysen des Stärkegehaltes für verschiedene biochemische Arbeiten von erheblichem Werte wäre. Das Gleiche gilt auch für die übrigen Reservekohlenhydrate von Samen. Die in der Literatur angegebenen Zahlen bewegen sich zwischen 50 und 85 % der Samentrockensubstanz und erreichen in den Grasendospermen sowie bei Aesculus ihre höchsten Beträge (2).

Für die Kenntnis der Verteilung der Stärke im Samen sind die Untersuchungen von HOPKINS, SMITH und EAST (3) an Zea Mays von Interesse. Die Körner wurden in sechs Teile zerschnitten und in jedem die Kohlenhydrate bestimmt. Es fand sich (bei drei Maissorten) an Kohlenhydraten:

	I	II	III
in Spitzenkappe	90,57 %	87,76 %	91,50 %
Hülle	93,29 %	94,36 %	94,30 %
Hornige Kleberschicht	75,87 %	69,09 %	69,07 %
„ Stärkeschicht	91,54 %	89,32 %	88,58 %
weiße Bodenstärkeschicht	92,27 %	91,67 %	90,50 %
„ Spitzenstärkeschicht	93,31 %	91,62 %	90,75 %
Keim	33,07 %	35,46 %	36,73 %
Ganzes Korn	85,11 %	83,17 %	80,12 %

III. Historisches (4). Die ersten mikroskopischen Beobachtungen über Stärkekörner stammen bereits von MALPIGHI (5) und besonders von LEEUWENHOEK (6), der sich schon bemühte, die Erscheinungen beim Er-

---

1) Vgl. BURGERSTEIN, Ber. Botan. Ges., *18*, 180 (1900). — 2) Vgl. die Tabelle auf p. 308, Bd. I der 1. Auflage dieses Werkes. — 3) C. G. HOPKINS, SMITH u. EAST, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 1166 (1903). — 4) Hierzu u. a. B. HERSTEIN, Journ. Industr. and Engin. Chem. (1911), p. 158. — 5) MALPIGHI bildet auf Taf. IV, Fig. 15 seiner Anatome plantarum Stärkekörnchen in Stengelparenchymzellen ab. — 6) LEEUWENHOEK, vgl. MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 215.

hitzen von Stärkekörnchen und bei der Verdauung der Stärke durch Tiere näher zu ergründen. MIRBEL (1) sprach sich 1815 dahin aus, daß das Stärkemehl eine krystallinische Substanz sei und gleichzeitig bildete VILLARS, vor allem aber seit 1824 RASPAIL (2) noch die von LEEUWENHOEK herrührenden Vorstellungen weiter aus, wonach die Stärkekörnchen bläschenartige Gebilde wären; auch die Arbeiten von GUIBOURT (3) und von GUÉRIN VARRY (4) bewegen sich in dergleichen Anschauungen. In einer bewundernswerten Arbeit stellte FRITZSCHE (5) 1834 den wahren Bau der Stärkekörner, Schichtung, Kern, vollständig klar und zeigte die Unrichtigkeit der RASPAILschen Theorie. Auf die eigentümlichen Erscheinungen an Stärkekörnern im polarisierten Lichte wies 1844 BIOT (6) und später EHRENBERG (7) zuerst hin. Elementaranalysen der Stärke rühren aus älterer Zeit von BERZELIUS, MARCET (8) und von PAYEN (9) her; der letztere machte auch auf die gleiche chemische Zusammensetzung der Stärke bei verschiedenen Formverhältnissen der Körner aufmerksam. 1815 entdeckten COLIN und GAULTHIER DE CLAUBRY (10) die Jodreaktion der Stärke. Ein sehr bedeutsamer Fortschritt war die 1812 durch KIRCHHOFF (11) entdeckte Überführung der Stärke in Zucker durch Kochen mit verdünnten Säuren, wozu wenig später die Entdeckung desselben Forschers von der amylolytischen Wirksamkeit des Klebers kam. Schon DAVY (12) fand, daß die Säure hierbei nicht zersetzt werde und SAUSSURE (13) erkannte bereits 1815, daß die Stärke bei der Zuckerbildung Wasser aufnehme und gleichsam in einer festen Verbindung fixiere. BRACONNOT (14) studierte 1833 die Wirkung der Salpetersäure auf Stärke. BIOT und PERSOZ (15) entdeckten in demselben Jahre die Entstehung einer rechtsdrehenden Substanz bei der Säurehydrolyse der Stärke, welche sie als Dextrin bezeichneten. In die gleiche Zeit fällt sodann auch die erste Darstellung von Diastase durch PAYEN und PERSOZ (16). PAYEN (17) zeigte ferner, daß Stärke und Dextrin isomer seien. Erwähnt sei noch, daß FRITZSCHE auch der Entdecker der weinroten Jodreaktion in den ersten Stadien der Stärkehydrolyse war und daß er sich gegen die Ansicht aussprach, daß Jodstärke eine chemische Verbindung sei.

IV. Darstellung reiner Stärke ist nur schwierig und mit großem Materialverlust zu bewerkstelligen. Um im Laboratorium ein größeres Quantum möglichst reiner Stärke zu gewinnen, knetet man am besten das feingemahlene Samenmaterial in einer Menge von einigen Kilogramm

1) C. F. BRISSEAU-MIRBEL, Elémens de phys. végét. (1815), *I*, 185. — 2) RASPAIL, Ann. Sci. Nat. (Mars 1826); Mém. soc. d'hist. nat., *3*, 17 (1827); ferner CAVENTOU, Ann. de Chim. et Phys. (2), *31*, 337 (1826). — 3) GUIBOURT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *40*, 183 (1829). — 4) R. T. GUÉRIN-VARRY, Compt. rend., *2*, 116 (1836); Ann. de Chim. et Phys. (2), *61*, 66 (1836); vgl. auch CANDOLLE, Physiologie, deutsch v. RÖPER, *I*, 149 (1833). — 5) J. FRITZSCHE, Pogg. Ann., *32*, 129 (1834). Eine Übersicht über die ältere Stärkeliteratur ist von POGGENDORFF gegeben in dessen Annalen, *37*, 114 (1836). — 6) BIOT, Compt. rend., *18*, 795 (1844). — 7) EHRENBERG, Journ. prakt. Chem., *49*, 490 (1850). — 8) BERZELIUS, zit. MULDER, l. c., p. 216. MARCET, Ann. de Chim. et Phys. (2), *36*, 27 (1827). — 9) PAYEN, Compt. rend., *3*, 224 (1836); Ann. de Chim. et Phys. (2), *65*, 225 (1837); Ann. Sci. Nat. (1838), p. 5. — 10) COLIN u. GAULTHIER DE CLAUBRY, Schweigg. Journ., *13*, 453 (1815). STROMEYER, Gilb. Ann., *49*, 146 (1815). — 11) NASSE, Schweigg. Journ., *4*, 111 (1812). J. C. SCHRADER, Ebenda, p. 108. VOGEL, Gilb. Ann., *42*, 125 (1812); Schweigg. Journ., *5*, 80 (1812). GEHLEN, Ebenda, p. 32. — 12) DAVY, Elem. d. Agrik.chem. (1814), p. 146. — 13) TH. SAUSSURE, Gilb. Ann., *49*, 129 (1815); Schweigg. Journ., *27*, 323 (1819). — 14) BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *52*, 290 (1833). — 15) BIOT u. PERSOZ, Ebenda (2), *52*, 58, 72 (1833). — 16) PAYEN u. PERSOZ, Ebenda, *53*, 73 (1833); *60*, 441 (1835). — 17) PAYEN, Ebenda (2), *61*, 355 (1836).

in einem Tuche unter einem Wasserstrahle aus, schlemmt die ausgewaschene Stärke mit ammoniakhaltigem Wasser aus, so daß nur größere Stärkekörner zurückbleiben, und wäscht zuletzt mit destilliertem Wasser. Dieses Verfahren ist z. B. bei Bohnen, Erbsen, Weizen, Roggen u. a. möglich, versagt jedoch z. B. bei Reisstärke und in anderen Fällen. Bei der fabriksmäßigen Herstellung von Reisstärke werden die Körner in $^1/_4$ %iger Natronlauge eingequellt, gewaschen und gemahlen. Das Mehl wird wieder mit Alkali behandelt, man beseitigt die schwereren Verunreinigungen durch Absitzenlassen und verarbeitet die Stärkemilch weiter. Über diese und andere technisch angewendeten Methoden zur Herstellung von Samenstärke im großen, besonders die Methoden unter Zuhilfenahme von Milchsäuregärung, findet man Näheres in den Werken von WIESNER (**1**), A. MEYER (**2**) und den technisch-chemischen Handbüchern.

Bau und Entstehung der Stärkekörner. Soweit die diesbezüglichen Tatsachen und Forschungen in den Rahmen einer allgemein physiologischen Darstellung fallen, muß auf die Lehrbücher der Physiologie, in erster Linie die Ausführungen PFEFFERS (**3**) verwiesen werden, wo man auch das Nähere über die Entwicklung des heutigen Wissens von den molekularmechanischen Spekulationen NÄGELIS (**4**) angefangen bis zu den durch die Entdeckung der farblosen protoplasmatischen Stärkebildner durch SCHIMPER (**5**) angebahnten und besonders von A. MEYER (**6**) ausgebauten modernen biologisch-chemischen Ansichten finden wird. Hinsichtlich der Detailfragen ist für jeden, welcher sich eingehender mit dem Studium der Stärkebiochemie beschäftigen will, das umfassende Werk des letztgenannten Forschers ein unerläßliches Hilfsmittel.

Wie MEYER ausführlich gezeigt hat, ist der bekannte morphologische Aufbau der Stärkekörner ein Ausdruck der Wachstumsgeschichte dieser Gebilde. Die Substanz der einzelnen Schichten des Stärkekorns kann hierbei sowohl bis zu einem gewissen Grade chemisch different sein, als auch verschiedenen Wassergehalt besitzen. MEYER hat zuerst die theoretische Forderung aufgestellt, daß das wachsende Stärkekorn an allen Punkten der Peripherie, wo es noch Zuwachs durch Anlagerung von Stärkesubstanz erfährt, mit seinem Mutterorgan, dem Amyloplasten, überkleidet sein müsse. Tatsächlich sind die Stärkekörner (wenigstens während der Dauer voller Lebensfähigkeit der beherbergenden Zellen) gänzlich in Amyloplastensubstanz eingehüllt (MEYER, p. 162—67), was auch durch cytologische Untersuchungen von SALTER (**7**) bestätigt worden ist.

An Orten, wo der Gehalt des Organs an Kohlenhydraten und Zucker ein schwankender ist, infolge periodisch oder in unregelmäßigen Zeitintervallen vermehrter Zuckerzufuhr und Stärkebildung sowie verstärkten Zuckerverbrauches und beschleunigter Stärkelösung, drückt sich dies, wie MEYER an sehr lehrreichen Beispielen gezeigt hat, in dem Bau der

---

1) WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 2. Aufl., *I*, 571 (1900). — **2**) A. MEYER, Untersuchungen über die Stärkekörner (1895), p. 78—79. Trocknen von Stärke: MAQUENNE, Compt. rend., *141*, 609 (1905). — **3**) W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *II*, 39 (1901). — **4**) NÄGELI, Die Stärkekörner (1858); Botan. Ztg. (1881), p. 633. — **5**) A. F. W. SCHIMPER, Botan. Ztg. (1880), p. 881; (1881), p. 185. — **6**) A. MEYER, Ebenda (1881), p. 841. Untersuchungen über die Stärkekörner (1895). Dort ausführlicher Literaturnachweis. Von den Spezialarbeiten sei insbesondere die Studie von A. DODEL, Flora (1892), p. 267 und A. BINZ, Ebenda, Erg.-Bd. (1892), p. 34 namhaft gemacht. — **7**) J. H. SALTER, Jahrb. wiss. Botan., *32*, 127 (1898).

Stärkekörner vielfältig aus. Derartige Verhältnisse herrschen jedoch nie in Samennährgeweben, wo vielmehr die Stärkebildung ruhig und ungestört, doch häufig langsam vor sich geht und wo wir denn auch im Einklange mit MEYERS Darlegungen runde, zentrisch geschichtete Körner (MEYERS „monotone" Stärkekörner, l. c. p. 189) am häufigsten finden. Nach MEYER (l. c. p. 175) ist beim Entstehen exzentrisch geschichteter Stärkekörner auch der Druck des zähflüssigen protoplasmatischen Wandbelages auf das Chromatophor von Einfluß, wodurch die Amyloplastensubstanz eine ungleiche Verteilung an der Peripherie des Stärkekorns erfahren kann.

Da die Amyloplasten gleichzeitig oder sukzessive mehrere oder sehr viele Stärkekörner in sich zu bilden vermögen, so kommt es häufig zur Formation derjenigen Körner, welche man meist mit NÄGELI als „zusammengesetzte" Stärkekörner bezeichnet, und für die MEYER die Benennung „adelphische" Körner (oligadelphische, polyadelphische) vorgeschlagen hat. MEYER hat die Entwicklung der polyadelphischen Stärkekörner (1) im Oryzaendosperm eingehend verfolgt und ebenso die Ausbildung der „Großkörner" und „Kleinkörner" im Endosperm von Hordeum.

Der morphologische Aufbau der Stärkekörner ist ein schönes Beispiel für das Entstehen struktureller Differenzen ohne erkennbare chemische Unterschiede unter dem leitenden Einflusse lebender Zellorgane. Offenbar ist es auch die Eigenart der Amyloplasten einer bestimmten Species, Gattung oder Familie, wenn bei dieser eine übereinstimmende morphologische Beschaffenheit der Stärkekörner vorkommt (Centrospermae, Convolvulaceae), oder wenn in allen Teilen einer Pflanze die Stärkekörner eine charakteristische Form haben, wie in Beere, Knollen und Stengel der Kartoffelpflanze. Ebenso werden wir für gewisse Familien eine hervorragende Neigung der Amyloplasten zur Bildung adelphischer Stärkekörner anzunehmen haben usw.

Selbst gewisse Varietäten einer Art können sich durch bestimmte Eigentümlichkeiten ihrer Amylumkörner unterscheiden. So haben nach DARBISHIRE (2) die runden und kantigen Erbsenformen verschieden geformte und verschieden quellende Amylumkörner; Bastarde zwischen beiden Formen besitzen Stärkekörner, welche Mittelbildungen darstellen.

Über Größe, Formverschiedenheiten der Amylumkörner wolle man im übrigen die zitierten Handbücher vergleichen. Besonders große, bis 275 μ messende Körner finden sich nach EICHLER (3) bei Lathraea Squamaria (Rhizomschuppen!). — BUSCALIONI (4) fand merkwürdige, an die ROSANOFFschen Oxalatkapseln erinnernde Einkapselungen von Amylumkörnern bei Juncus und in den Samenschalen von Vicia narbonensis.

VI. Physikalische Eigenschaften. Mit Wasser vollständig imbibierte Amylumkörner enthalten wenigstens $^1/_3$ ihres Trockengewichtes an Wasser. Kartoffelstärke nimmt nach MEYER bis 40 % Wasser auf. In frischen keimfähigen Samen dürften die Stärkekörner durchschnittlich etwa 15 % Wasser enthalten, Kartoffelstärke des Handels enthält nach SOXHLET meist etwa 20 % Wasser, Getreidestärke weniger. Folgende Zahlen entstammen Bestimmungen von BLOEMENDAL (5):

---

1) Für Avena auch GRIS, Ann. Sci. Nat., *13*, 116 (1860). — 2) DARBISHIRE, Proceed. Roy. Soc., *80*, B, 122 (1908). — 3) B. EICHLER, Botan. Zentr., *99*, 17 (1905). — 4) L. BUSCALIONI, Malpighia, *13*, 1 (1899). — 5) BLOEMENDAL, Pharm. Weekbl., *43*, 1249 (1906).

	Dichte i. W.	Dichte i. Alkoh. 96 %	Asche	Wasser	Verbrenn. Wärme
Amyl. Solani	1,458	1,488	0,26	19,88	4000 cal.
Amyl. Oryzae	1,498	1,485	0,58	13,23	4001 „
Amyl. Tritici	1,476	1,484	0,40	15,95	4004 „
Amyl. Marantae	1,474	1,495	0,22	16,61	4027 „

Über die Quellungswärme, welche bei Stärkekörnern durch Wasseraufnahme entwickelt wird, hat besonders Rodewald (1) Untersuchungen angestellt. Wenn Weizenstärke beim Quellen 32,6 % Wasser aufnimmt, so wird eine Quellungswärme von 23,4 Calorien entwickelt; 1 g trockene Stärke entwickelt beim Quellen einen Druck von 2523 Atmosphären.

Die Dichte der Stärkekörner beträgt mit Schwankungen nach der Pflanzenspezies ± 1,5. Weizenstärke hat nach Rodewald 1,4860 bis 1,5072 spezifisches Gewicht; völlig trocken würde sie die Dichte 1,6122 haben (2). Der Wassergehalt hat natürlich auch großen Einfluß auf die spezifische Wärme. Nach Rodewald ist sie für 0 % Wasser 0,2697, für 33,66 %, für den Sättigungspunkt 0,3054. Auch der Brechungsexponent der Stärke muß wesentlich vom Wassergehalt bestimmt werden. Er ist für lufttrockene Stärke etwas höher als 1,535 und dürfte nicht weit von 1,560 liegen. Für wassergesättigte Stärke bestimmte Meyer n mit 1,475. Er bediente sich des Salicylsäuremethylesters mit n = 1,535 als Vergleichsflüssigkeit, indem er verschiedene Mischungen desselben mit Alkohol und Wasser herstellte. E. Ott (3) in Wiesners Laboratorium wendete das Exnersche Mikrorefraktometer an.

Die Erscheinungen, welche Stärkekörner im Polarisationsmikroskop aufweisen, sind bekannt. Bei Kreuzstellung der beiden Nicols erscheint in jedem Korn ein orthogonales schwarzes Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen in den Nicols zusammenfallen. Lange Zeit galt diese Erscheinung mit Unrecht als eine der Hauptstützen der von Nägeli begründeten Anschauung von der krystallinischen Natur der Grundelemente des Aufbaues der Amylumkörner. Nägeli hatte auf Grund der Polarisationserscheinungen angenommen, daß die Stärkekörner aus krystallinischen „Micellen“ konstruiert seien, welche radial angeordnet sind, gerade auslöschen, und deren kleinere optische Elastizitätsachse in die Längsrichtung der Krystalle fällt. In der Tat würde natürlich ein derartiges Krystallaggregat (Sphärokrystall) ein analoges Bild im Polarisationsmikroskop liefern müssen, wie wir es an den Stärkekörnern beobachten. Diese zuletzt noch von A. Meyer verfochtene Anschauung von den Polarisationserscheinungen an Stärkekörnern ist jedoch definitiv aufzugeben, da in jedem kolloiden Gel-Aggregat, in welchem die Spannungsverhältnisse symmetrisch verteilt sind, das gleiche Bild zustande kommen muß, wie man es tatsächlich nach H. Fischer (4) bei dem in Alkohol erhärteten Orchideenschleim oder bei den Membranen von Spaltöffnungsschließzellen, welche das Stoma in Form eines Ringes einschließen, beobachten kann.

Zugunsten der Theorie vom krystallinischen Aufbau der Stärkekörner wurden weiter besonders durch Meyer die „radialtrichitischen“ Struk-

1) Rodewald, Landw. Versuchsstat., *45*, 201 (1895); Ztsch. physik. Chem., *33*, 540 u. 593 (1900). — 2) Auch Flückiger, Ztsch. analyt. Chem., *5*, 302 (1867). Parow, Ztsch. Spiritusindustr., *30*, 432 (1907). Hysteresis bei der Quellung: A. Rakowski, Ztsch. Koll.chem., *11*, 269 (1912). — 3) E. Ott, Österr. botan. Ztsch., *39*, 313 (1899). Wiesner, Rohstoffe, 2. Aufl. (1900), *I*, 560. — 4) H. Fischer, Beiträge z. Biolog. d. Pfl., *8*, 74 (1898). Die Beobachtungen an Spaltöffnungen (unveröffentlicht) stammen von Dr. Strecker im hiesigen Institute. Boutaric, Journ. de Physique (5), *1*, 891 (1911).

turen verwertet, die mitunter schon an frischen Amylumkörnern angedeutet sind, bei Sorghum durch konzentriertes Calciumnitrat sichtbar werden, nach BUSCALIONI bei Maisstärke nach Kochen mit Chloroform und etwas Chromsäure hervortreten (1). Doch werden derartige Radialstrukturen, die sich bis zum Auftreten feiner Sprünge steigern, keinem erstarrten Gel fehlen und können als eine Folge der tangentialen Zugspannungen betrachtet werden. Daher ist auch die von MEYER angenommene „Porenquellung", welche wesentlich in einer capillaren Wasseraufnahme in solchen ultramikroskopischen Spalten besteht, keine wirkliche Quellungserscheinung. Die Geschichte der Erforschung der Natur der Stärkekörner zeigt, wie sich zahlreiche Schwierigkeiten daraus ergeben haben, daß die Körner in kaltem Wasser nicht merkliche Quellungserscheinungen zeigen und erst oberhalb der Verkleisterungstemperatur plötzlich in einen flüssigen Zustand übergehen, der an der kolloidalen Natur der Stärkekohlenhydrate keinen Zweifel übrig läßt. Da MEYER überdies das Amylodextrin, ein der Stärke relativ nahestehendes Kohlenhydrat in Sphäriten und in gut ausgebildeten Krystallen darstellen konnte, so ist es begreiflich, daß man zunächst an Amylosekryställchen als Bauelemente dachte, welche etwa Eiweißkrystallen bezüglich ihrer physikalischen Natur vergleichbar wären. Damit wäre es durchaus vereinbar, daß diese Kryställchen einer kolloidalen Substanz angehören und steht auch mit der Beobachtung nicht im Widerspruche, daß mit zunehmendem Wassergehalt die Polarisationserscheinungen sich in gewissem Ausmaße ändern. Doch sind manche Punkte noch ungeklärt. So ist kein Zweifel, daß energisches Verreiben der Stärke bis zu einem gewissen Grade Stärke auch in kaltem Wasser zur Lösung bringen kann (MEYER), ja KRAEMER (2) gibt an, daß mit Sand verriebene Stärke mit kaltem Wasser eine wirkliche Kolloidlösung gibt. Es scheint nicht, als ob die beim Verreiben entwickelte Wärme allein hinreichend wäre, um diesen Vorgang zu erklären. Andererseits müßte, wenn, wie KRAEMER annimmt, nur das Zerreißen der peripheren Schichten der Körner die Schuld trägt, doch mehr von der inneren Substanz in Lösung gehen, als man tatsächlich beobachtet. Ganz in Abrede stellen kann man aber die Annahme einer Differenz zwischen den äußeren und inneren Schichten der Amylumkörner nicht, nachdem die bekannten Blasenbildungen beim Verkleistern der Körner auch auf solche Verhältnisse hinzudeuten scheinen. BEIJERINCK (3) denkt sich, daß die den Stärkekörnern außen anhaftenden Leukoplastenreste die Beschaffenheit der Außenschicht verändern.

BÜTSCHLI (4) hat seit 1893 eine von der Krystalltheorie ganz abweichende Ansicht von der feineren Struktur der Amylumkörner verfochten, zu welcher er auf Grund seiner Studien an künstlich gewonnenen Stärkekörnern gekommen war. Diese Vorstellungen stehen in innigem Zusammenhange mit seinen sonstigen Vorstellungen über den wabenartigen Aufbau von Gelen und unterliegen denselben Bedenken wie diese.

Sowohl gegen die künstlichen Stärkekörner BÜTSCHLIS, welche dieser Forscher 1897 beschrieben hat, als auch gegen die später durch RODEWALD und KATTEIN (5) erhaltenen künstlichen Amylumkörner, welche durch

---

1) L. BUSCALIONI, Nuov. Giorn. Botan. Ital., *23*, Nr. 1 (1891). Auch H. FISCHER, Beiheft bot. Zentr., *12*, 226 (1902); Ber. Botan. Ges., *21*, 107 (1903). — 2) H. KRAEMER, Botan. Gaz., *40*, 305 (1905). — 3) M. BEIJERINCK, Kgl. Akad. Amsterdam (1912), p. 1252. — 4) O. BÜTSCHLI, Verh. Nat. Med. Ver. Heidelberg, *5*, I, 89 (1893); (1897) p. 457. Vorläuf. Bericht üb. Untersuch. an Gerinnungsschäumen (1894); Verh. Nat. Med. Ver. Heidelberg, *7*, 420 (1904). — 5) RODEWALD u. KATTEIN, Ztsch. physik. Chem., *33*, 579 (1900); Berlin. Akad., *24*, 62 (1899).

Lösen von Weizenstärke in Jodjodkalium durch Erhitzen auf 130°, Abdialysieren des überschüssigen Jodkali, Vertreibung des Jods aus der Stärke durch Erhitzen und nachheriges langsames Abkühlen erhalten war, läßt sich einwenden, daß sie mit der natürlichen Stärke nicht mehr identisch sind, denn sie weichen in ihrem Verhalten mehrfach von der natürlichen Stärke ab. MAQUENNE (1) hat schließlich die interessante Erscheinung wahrgenommen, daß der in üblicher Weise bereitete Stärkekleister die Eigenschaft hat, bei längerem Stehen unter antiseptischen Kautelen sich zu trüben und Klümpchen auszuscheiden, welche der genannte Forscher mit der natürlichen Stärke vergleicht; er spricht deswegen von Rückbildung (Retrogradation) der Stärke. Wenn man bei 0° und neutraler Reaktion arbeitet, so erreicht man im Maximum die Ausscheidung von 30% der Stärke bei diesem Rückgange. Die Retrogradation verläuft um so schneller, je höher die Konzentration des Kleisters ist. MAQUENNE stellt sich direkt vor, daß die natürlichen Stärkekörner mit den Ausscheidungen aus altem Stärkekleister zu vergleichen seien. Sollte diese Anschauung in ihren wesentlichen Punkten zutreffen, so wäre wohl davon abzusehen, in den Amylumkörnern krystallinische Elemente anzunehmen.

VII. Allgemeine chemische Eigenschaften. Auf 110° erhitzt bleibt trockene Stärke unverändert. Bei 150—160° färbt sie sich gelblich und geht in wasserlösliche Produkte (Röstgummi) über, deren Natur noch nicht bekannt ist (2). Auf 200° im geschlossenen Rohr erhitzt gibt Stärke Brenzcatechin, vielleicht auch Protocatechusäure (3).

Mit Wasser zusammen erwärmt, erfolgt bei einer Temperatur, die in der Regel zwischen 60 und 70° C liegt, die bekannte Erscheinung der Kleisterbildung: Umwandlung der Einzelkörner in eine formlose Masse, die sich mit Wasser entsprechender Temperatur in jedem Verhältnis zu einer Kolloidlösung mischt. Es ist nicht leicht die Quellungstemperatur scharf zu bestimmen, doch finden sich gewiß kleine Unterschiede in der Verkleisterungstemperatur bei den einzelnen Stärkesorten. NYMAN (4) suchte durch die mikroskopische Beobachtung der Lichtbrechungsverhältnisse die Verkleisterungstemperatur zu bestimmen; für Getreidestärkesorten ergab sich 57—59° C. Der Sprung von der capillaren Wasseraufnahme zu der rapiden Aufquellung der Körner bei der Verkleisterungstemperatur ist ein ziemlich unvermittelter und der Charakter der Erscheinung legt den Schluß nahe, daß hierbei bereits geringfügige Hydratationsprozesse unterlaufen (5). Beim Gefrieren des Stärkesols scheidet sich die Kolloidsubstanz als schwammartige Masse aus, die beim Erwärmen mit Wasser wieder löslich ist (6). Bekannt ist es, daß eine Reihe von Stoffen die Stärke dazu befähigen, sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser kolloidal zu lösen. Solche Mittel sind $Ca(NO_3)_2$, JK, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, Natriumacetat u. a. Ferner wirkt Chloralhydrat stark quellend; auch Chloroform mit wässeriger $ZnCl_2$-Lösung, wobei wohl das Chlorzink den wirksamen Faktor bildet (7). Sehr wirksam

---

1) L. MAQUENNE, Compt. rend., *137*, 88, 797, 1266 (1903); *138*, 49, 213, 375 (1904); *140*, 1303 (1905); Bull. Soc. Chim. (3), *29*, 1218 (1903); *33*, 723 (1905). ROUX, Compt. rend., *140*, 943 (1905). — 2) Vgl. ST. SCHUBERT, Monatsh. Chem., *5*, 472 (1884). — 3) F. HOPPE-SEYLER, Ber. Chem. Ges., *4*, 15 (1870). — 4) M. NYMAN, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *24*, 673 (1912). — 5) Vgl. V. SYNIEWSKI, Lieb. Ann., p. 309, 282 (1899). — 6) AMBRONN, Ber. Sächs. Ges. Wiss. (1891), p. 28. MOLISCH, Erfrieren d. Pfl. (1897), p. 9. MALFITANO u. MOSCHKOFF, Compt. rend., *150*, 710 (1910). — 7) MAUCH, Chem. Zentr. (1902), *I*, 1199. MUSSET, Ebenda (1896), *II*, 703.

sind verdünnte wässerige Alkalien, während konzentriertes K_2CO_3 auch bei 100° nach MEYER keine Kleisterbildung hervorruft.

Erhitzen mit Alkalien leitet so wie das Erhitzen mit Säuren, rasch tiefgreifende Hydrolyse ein. Stärkekleister unter Alkoholzusatz, mit Kalk- oder Barytwasser versetzt, gibt einen Niederschlag, der aus Kohlenhydrat-Erdalkaliverbindungen besteht; analog tritt auch mit basischem Bleiacetat eine Fällung auf (1). Heißes Glycerin bedingt intensive Hydrolyse, wie ZULKOWSKI fand (2).

Bei allen Widersprüchen auf dem Gebiete der Stärkechemie leuchtet doch aus den meisten Untersuchungen die Wichtigkeit eines früher ganz vernachlässigten Faktors hervor, nämlich die Wirkung der anwesenden Elektrolyte. Daß sowohl in der natürlichen als in der löslichen Stärke Aschenstoffe nie fehlen, haben FERNBACH und FOUARD (3) gezeigt. Besonders PO_4 wurde nie vermißt. Als man die Aschenstoffe aus der Stärkelösung durch Ausdialysieren und Ausfrierenlassen möglichst beseitigte, erhielt man Stärkelösungen, welche viel leichter Gerinnungen ausschieden als die ursprüngliche Stärke, und FOUARD gelang es, durch Dialyse daraus zwei Fraktionen zu gewinnen, von denen die durch Kollodium nicht filtrierbare sehr unbeständig ist, die andere sich in ihren Eigenschaften den echten Lösungen annähert (4). Nach den ausführlichen Untersuchungen von SAMEC (5) wird die Quellungstemperatur der Stärke durch die Gegenwart von Salzen zum Teil sehr stark beeinflußt, wobei wieder die bekannten lyotropen Reihen der Anionen in der relativen Wirkungsintensität hervortreten. Auf die Kationen kommt es bei der Entscheidung des Sinnes der Quellungsänderung weniger an. Neutralsalze wirken erst in jenen größeren Konzentrationen stärker ein, von denen man lyotrope Wirkungen zu erwarten hat. Laugen sind in geringsten Konzentrationen weitaus am wirksamsten. Wahrscheinlich sind bei diesen Effekten Ionenadsorptionen im Spiele, vielleicht auch wirkliche chemische Verbindungen, wie insbesonders von den Alkalien vielfach angenommen wird, daß sie Stärkeverbindungen eingehen (6). Als Kolloidlösung verhält sich Stärkekleister ausgeprägt elektronegativ, adsorbiert Alkalien viel stärker als Säuren (7) und zeigt in alkalischer Lösung manche Eigenschaften geändert (8). BOTAZZI (9) fand, daß Stärke in saurer Lösung kathodische Konvektion zeigt. Umladung in alkalischer Lösung ist jedoch wie bei Eiweiß möglich, so daß dann anodische Kataphorese stattfindet. Osmotischer Druck sowie Leitfähigkeit wurden von FOUARD (10) geprüft. Sie sind unmeßbar klein. Ultramikroskopisch sind Stärkelösungen nicht auflösbar. Daß auch bei der MAQUENNEschen Retrogradation des Stärkekleisters der Elektrolytgehalt eine große Rolle spielt, wird schon durch die erwähnten Kollodiumfiltrationsversuche

1) Vgl. ASBOTH, Chem.-Ztg. (1887), Ref. 147. LINTNER, Ztsch. angewandt. Chem. (1888), p. 232. — 2) ZULKOWSKI, Ber. Chem. Ges., *13*, 1398 (1880); *23*, 3295 (1890). — 3) FERNBACH, Compt. rend., *138*, 428 (1904). FOUARD, Ebenda, *144*, 501 (1907). — 4) MALFITANO u. MOSCHKOFF, Ebenda, *151*, 817 (1910). E. FOUARD, Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 836 u. 1170 (1908); Compt. rend., *146*. 285; *147*, 813, 931 (1908). — 5) M. SAMEC, Koll.chem. Beiheft., *3*, 123 (1911). — 6) Vgl. A. MEYER, l. c., p. 21. PFEIFFER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *210*, 288 (1881). — 7) LLOYD, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1213 (1911). DEMOUSSY, Compt. rend., *142*, 933 (1906). — 8) FOUARD, Compt. rend., *148*, 502 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 828 (1909). REYCHLER, Bull. Soc. Chim. Belg., *23*, 378 (1909). — 9) F. BOTTAZZI, Atti Accad. Linc. Rom (5), *18*, II, 87 (1909); *19*, II, 7 (1910). — 10) FOUARD, Compt. rend., *146*, 978 (1908).

von FOUARD erwiesen, und besonders SAMEC (1) hat vor kurzem gezeigt, daß bei den Veränderungen, die sich beim Altern von Kleister abspielen, Elektrolyte die Geschwindigkeit des Vorganges stark ändern. Besonders im Anfange der Altersveränderungen, welche wesentlich durch die Abnahme der Viscosität und Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert sind, tritt dieser Einfluß hervor. Salzsäure erniedrigt die anfängliche Viscosität der Kleisterlösung, wirkt jedoch später retardierend und stabilisierend auf den Vorgang ein (2). Entsprechend niedere Konzentrationen von Laugen haben hingegen den entgegengesetzten Effekt und erhöhen die Viscosität; höhere Laugenkonzentrationen wirken wieder verringernd, während noch höhere einen enormen Viscositätsanstieg herbeiführen. Von Salzen wirkte sowohl das quellungshemmende Ammoniumsulfat als das quellungsfördernde Rhodanat im gleichen Sinne der Verringerung der Viscosität. Ähnlich sind auch die Versuche von FOUARD über die Koagulationsgeschwindigkeit von Stärke und deren Beeinflussung durch Säuren und Basen zu beurteilen (3).

Nonelektrolyte sind hinsichtlich ihres Einflusses auf die Quellungstemperatur durch SAMEC geprüft worden und es ergab sich, daß Glycerin und Glucose die Quellungstemperatur erhöhen, während Harnstoff und Chloralhydrat dieselbe herabsetzten. Auch Formaldehyd wirkt erniedrigend (4).

Einige Bemerkungen seien noch den Altersveränderungen von Stärkekleister gewidmet, deren Kenntnis besonders durch die oben erwähnten Arbeiten von MAQUENNE und SAMEC gefördert worden sind. Der Arbeit des letztgenannten Autors sei die folgende Übersicht über die Verringerung der Viscosität und der Zunahme der Leitfähigkeit während 70 Tagen sterilen Aufbewahrens der Kleisterlösung entnommen:

Dauer des Alterns . . .	0	1	2	3	6 Tage
Viscos.-Zeitverhältnis . .	5,96	5,48	5,12	4,64	3,72
Leitfähigkeitswert . . .	0,202	0,222	0,233	0,246	0,258

Dauer des Alterns . . .	15	29	51	90 Tage
Viscos.-Zeitverhältnis . .	2,30	1,72	1,42	1,16
Leitfähigkeitswert . . .	0,272	0,288	0,322	0,345

Die Viscositätsabnahme kann ohne weiteres, wie es die genannten Forscher, allerdings unter verschiedener Begründung, taten, mit den Ausflockungserscheinungen beim Altern in Zusammenhang gebracht werden. Die Erscheinung ist völlig parallel mit den Trübungen, welche in Eiweißlösungen beim Stehen auftreten und die besonders bei salzarmen Lösungen zur Ausscheidung des größten Teiles des Eiweißes führen können. Der Prozeß dürfte in einer Umwandlung des gelösten Kolloids in ein wasserärmeres, schwer lösliches bestehen, also in einer Art Anhydridbildung. Gleichzeitig kann, wie SAMEC ausführt, bei hinreichender Lösungskonzentration eine Agglutination der ausflockenden Teilchen erfolgen, so daß die miteinander verklebenden Teilchen die Viscosität erhöhen, was bei der Wirkung konzentrierter Laugen sehr in Betracht kommt. Schwieriger ist die Leitfähigkeitszunahme zu verstehen, welche sich SAMEC durch ein Freiwerden von ursprünglich gebundenen Ionen, vielleicht PO_4''', erklärt.

1) M. SAMEC, Koll.chem. Beiheft., *4*, 132 (1912). — 2) Vgl. auch WOLFF u. FERNBACH, Compt. rend., *140*, 1403 (1905). FOUARD, Compt. rend., *144*, 501 (1907). — 3) FOUARD, Ebenda, *144*, 501, 1366 (1907); *147*, 813 (1908). — 4) REICHARD, Ztsch. ges. Brauwes., *31*, 161 (1908). Natriumsalicylat: W. LENZ, Ztsch. öffentl. Chem., *20*, 224 (1909).

In den betreffenden Versuchen war die Aufnahme von Elektrolyten aus der Gefäßwand sorgfältig ausgeschlossen. Die Hypothese einer Amylose-Phosphorsäurebindung in dem ursprünglichen Kleister würde in der Tat insbesondere mit dem elektrischen Verhalten von Stärkelösungen in gutem Einklange stehen, ist jedoch noch nicht so weit experimentell gestützt, als daß man bestimmt mit einer solchen Sachlage rechnen könnte. Gewiß ist nur, daß Elektrolyte sowohl bei dem Prozeß der Kleisterbildung, Quellung, Lösungsquellung, Entflockung (1), wie die verschiedenen Ausdrücke hierfür lauten, ebenso eine Rolle spielen wie bei der Ausflockung oder Entquellung der Stärkesole. Gleichzeitig wollen wir es als wahrscheinlich ansehen, daß Dehydratisierungen und Hydratisierungen in verschiedenen Abstufungen dabei im Spiele sind, welche bei stärkerer Intensität des Lösungsvorganges wohl ohne scharfe Grenze in die eigentliche Hydrolyse übergehen. Bemerkt sei, daß die Ausflockung beim Altern des Kleisters so wie bei Eiweiß keinen reversiblen Vorgang darstellt.

Die bekannte Blaufärbung von Stärkelösung mit Jod ist nach HARRISON (2) auf das Bestehen einer kolloidalen Jodlösung, in welcher Stärke die Rolle eines Schutzkolloides spielt, zurückzuführen. Alle Einflüsse, welche das Jod in echte Lösung überführen, bringen die Jodstärkereaktion zum Schwinden. Daher hemmen Alkalien, ferner organische Solventien für Jod, wie Chloralhydrat und Chloroform (3), Tannin (4), viele Phenole, so nach eigenen Versuchen Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, aber nicht Carbolsäure. Andererseits müssen alle jene Stoffe, welche die Schutzwirkung der Stärke vermindern, hemmen, woraus sich die Aufhebung der Jodstärkereaktion durch Erwärmen (5), Alkohol, Jodkalium erklärt. Die roten und blauvioletten Farbennuancen, welche bei Stärkekörnern und bei der Stärkehydrolyse auftreten, haben eine viel geringere Bedeutung als man früher angenommen hatte. Selbst mit unverändertem Stärkekleister kann man durch verschieden starken Zusatz von Jodkali und Schwefelsäure verschiedene blaue und rote Farbentöne erzielen (6). Bei Gegenwart von viel JK wird Jodjodkalium in verschieden großen Komplexen adsorbiert, wodurch rote und rotbraune Färbungen entstehen. Durch Verdünnen mit Wasser läßt sich die blaue Farbe wiederherstellen. Nach HARRISON spielt bei den Farbenunterschieden selbst bei Hydratationsprodukten der Stärke der Dispersitätsgrad des kolloiden Jod eine größere Rolle als die Differenz zwischen der nativen Stärke und den betreffenden dextrinartigen Abbauprodukten. Nachdem bereits KÜSTER (7) gefunden hatte, daß sich die Abhängigkeit der Jodmenge in Jodstärke von der Konzentration des Jod in der wässerigen Lösung K_W durch den Quotienten $\sqrt[6]{K_W/K_{St}}$ ausdrücken läßt, haben die Untersuchungen von BARGER (8) und HARRISON zur Evidenz erwiesen,

---

1) Vgl. MALFITANO u. MOSCHKOW, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 606 (1912). WOLFF u. FERNBACH, Compt. rend., 20 u. 27, VIII (1906). A. BOIDIN, Compt. rend., *143*, 511 (1906). — 2) W. HARRISON, Ztsch. Koll.chem., *9*, 5 (1911); Proceed. Chem. Soc., *26*, 252 (1911). Vgl. auch CASTORO, Gaz. chim. ital., *39*, I, 603 (1909). — 3) E. SCHÄR, Pharm. Zentr. Halle, *37*, 540 (1896). — 4) HEINTZ, Jahresber. Agr. Chem. (1879), p. 499. Hemmung durch Eiweiß: PUCHOT, Ber. Chem. Ges., *9*, 1472 (1876). Gekochter Malzextrakt: GRÜSS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 379 (1896). — 5) Schon beobachtet von LASSAIGNE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *53*, 109 (1833). LEROY u. RASPAIL, Schweigg. Journ., *68*, 179 (1833). — 6) A. BURGSTALLER, Chem.-Ztg. (1912), p. 589. RIVAT, Ebenda, *34*, 1041 (1910). — 7) F. W. KÜSTER, Lieb. Ann., *283*, 360 (1894); Ber. Chem. Ges., *28*, 783 (1895). — 8) G. BARGER u. ELL. FIELD, Journ. Chem. Soc., *101*, 1394 (1912).

daß es sich um ein Adsorptionsgleichgewicht handelt und daß man bei variierender Stärkemenge und konstanter Jod- und Jodkalimenge den Verlauf nach dem Gesetze der Adsorptionsisothermen graphisch wiedergeben kann.

Durch die Untersuchungen von HARRISON ist auch die früher allgemein vertretene Meinung gefallen, daß die Gegenwart von Jodwasserstoff zur Jodstärkereaktion nötig wäre (**1**). Früher war die Meinung vorherrschend, daß es sich in der Jodstärke um eine chemische Verbindung, eine Additionsverbindung handle (**2**). KÜSTER und nach ihm A. MEYER hatten von einer festen Lösung des Jod in Stärke gesprochen. Bromjod und Chlorjod färben Stärke violett (**3**). Brom allein gibt einen gelben Farbenton.

Ester sind aus Stärke mehrfach dargestellt und besonders die Acetylderivate öfters studiert worden. MICHAEL stellte solche aus Weizen- und Maisstärke unter Beibehaltung der Körnerstruktur her (**4**). Die niedrigsten Acetylderivate haben eine gelatineartige Beschaffenheit (**5**). Die eingehendsten Untersuchungen über Acetylstärke und Acetochlorstärkederivate stammen von SKRAUP und PREGL (**6**). Auch Stärke-Ameisensäureester sind bekannt (**7**). Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke hat SYNIEWSKI (**8**) Mitteilungen gemacht.

Die Oxydation der Stärke mit $KMnO_4$ erfolgt nach LINTNER (**9**) unter Bildung kolloidaler „Dextrinsäuren", welche den Huminsäuren nahestehen sollen, der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{20}O_{10}$ entsprechen und mit Bleiessig und Barytwasser fällbar sind. Durch Einwirkung von Brom und Ag_2O auf Stärke wird Gluconsäure erhalten (**10**). Einwirkung von Wasserstoffperoxyd ergibt nicht nur Oxydationseffekte, sondern auch Hydrolyse nach den Feststellungen von ASBOTH und GATIN-GRUZEWSKA (**11**). Der Abbau geht bis zu Maltose und Oxalsäure. Mit Natriumperoxyd wurden von SYNIEWSKI ähnliche Resultate erhalten (**12**).

VIII. Die Kohlenhydrate der Stärkekörner. Auf Grund der von dem normalen blauen Ton verschiedenen Jodreaktion mancher Stärkekörner hat man bisher ziemlich allgemein angenommen, daß die stoffliche Beschaffenheit der natürlichen Amylumkörner nicht in allen Fällen dieselbe sei. Amylumkörner, die sich mit Jod nicht blau, sondern rotbraun färben, fand schon NÄGELI (**13**) im Arillus von Chelidonium, GRIS (**14**) im Reisendosperm, später MEYER (**15**) im Sorghumendosperm und Genti-

---

1) MYLIUS, Ber. Chem. Ges., *20*, 688 (1887). Daß $AgNO_3$ die Jodstärkereaktion aufhebt und HCl dieselbe wiederherstellt, kann ebensogut auf einer Wirkung auf das Stärkekolloid als auf das Jod beruhen. Vgl. ROBERTS, Chem. Zentr. (1894), *II*, 147. — **2**) Lit. vgl. 1. Aufl. dieses Werkes p. 316. PADOA, Chem. Zentr. (1905), *I*, 1593; (1908) *I*, 1457. Feste Lösung: KATAYAMA, Ztsch. anorgan. Chem., *56*, 209 (1907). — **3**) BECKURTS u. FREYTAG, Pharm. Zentr.-Halle, *27*, 231 (1886). — **4**) MICHAEL, Amer. Chem. Journ., *5*, 359 (1884). — **5**) CROSS BEVAN u. TRAQUAIR, Chem.-Ztg., *29*, 527 (1905). — **6**) SKRAUP, Ber. Chem. Ges., *3-*, 2413 (1899). PREGL, Wien. Akad. (1902), IIb, p. 881. SKRAUP, Monatsh. Chem., *26*, 1415 (1905). — **7**) A. KEDIASCHWILI, Chem. Zentr. (1904), *II*, 1029. — **8**) SYNIEWSKI, Chem. Zentr. (1902), *II*, 986. — **9**) C. J. LINTNER, Ztsch. angewandt. Chem. (1890), p. 546. — **10**) J. HABERMANN, Lieb. Ann., *172*, 11 (1874). — **11**) ASBOTH, Chem. Zentr. (1892), *II*, 867. Z. GATIN-GRUZEWSKA, Compt. rend., *148*, 578 (1909); Soc. biol., *68*, 1084 (1910). C. GERBER, Compt. rend., *154*, 1543 (1912). — **12**) SYNIEWSKI, Ber. Chem. Ges., *30*, 2415 (1897); *31*, 1791 (1898). — **13**) NÄGELI, Stärkekörner (1858), p. 192. — **14**) GRIS, Bull. Soc. Botan., *7*, 876 (1860). — **15**) A. MEYER, Arch. Pharm., *21*, VII—VIII (1883); Ber. Botan. Ges., *4*, 337 (1886); *5*, 171 (1887).

anarhizom, spätere Forscher (1) in Orchideenembryonen, in Malaxis, Goodyera, Monotropa, Sweertia, Myristica. Besonders auffallend ist das Vorkommen solcher Stärke in den als Klebreis und Klebhirse bezeichneten Varietäten dieser Getreidearten. Der bei A. MEYER niedergelegten Ansicht, daß diese Stärkekörner als Hauptbestandteil das von MEYER als Produkt des Stärkeabbaues krystallisiert gewonnene Amylodextrin enthalten, einen Stoff, welcher nach MEYER typisch eine weinrote Jodreaktion gibt, stehen neuere Befunde von TANAKA (2) gegenüber, wonach Amylodextrin in der Klebreisstärke ganz fehlt. Letzteres wäre ganz gut möglich, nachdem die rote Jodreaktion durchaus nicht auf jene dextrinartigen Stoffe bezogen werden muß. Da nach MEYER und SHIMOYAMA (3) die Klebreisstärke substanzärmer zu sein scheint als die gewöhnliche Stärke, und vielleicht auch wasserlösliche Kohlenhydrate enthält, so könnte die rote Jodfärbung einfach von einer geringeren Jodadsorption und einer höheren Dispersität des kolloiden Jod herrühren. Nach SHIMOYAMA gibt die Klebreisstärke nach 4stündiger Digestion mit Wasser bei 30° reichlich ein wasserlösliches, sich mit Jod nicht färbendes, durch Alkohol fällbares kolloides Kohlenhydrat, welches bei der Hydrolyse Glucose liefert. TANAKA fand, daß die Klebreisstärke schnell in Dextrin übergeht und weniger Maltose liefert als die gewöhnliche Stärke. MEYER meint, daß die gewöhnlichen Amylumkohlenhydrate auch in der Klebreisstärke niemals fehlen. Ältere Angaben über das Vorkommen dextrinartiger Kohlenhydrate in ruhenden Endospermen und Getreidekörnern, sowie im Sojasamen sind zweifelhaft (4).

Die meisten Forscher nehmen gegenwärtig an, daß die Stärkekörner in der Regel mindestens zwei, einander allerdings sehr nahestehende Kohlenhydrate enthalten, doch bestehen sehr viele Unklarheiten bezüglich der einzelnen Befunde, so daß es gegenwärtig kaum möglich ist ein abschließendes Urteil über den Stand der Forschungen zu fällen. NÄGELI (5) war der Erste, welcher einschlägige Beobachtungen machte. Er bewies, daß man durch lange andauernde Behandlung der Stärkekörner in der Kälte mit Salzsäure oder durch Digestion mit Speichel die jodbläuende Substanz aus den Amylumkörnern entfernen könne, wodurch man ein substanzarmes vollständiges Skelett der Körner zurückbehält, welches nur eine schwach rötliche Jodreaktion gibt. MOHL (6) berichtigte die anfängliche Meinung NÄGELIS, daß der restierende Stoff mit Cellulose identisch sei und schlug vor diesen Bestandteil mit dem Namen „Farinose" zu belegen. Von NÄGELI (7) stammt der in der Folge allgemein gebrauchte Ausdruck „Stärkecellulose". Die extrahierbare jodbläuende Substanz, welche den Hauptbestandteil der Amylumkörner ausmacht, nannte NÄGELI Granulose. Eine Zeitlang schwankte A. MEYER (8) bezüglich der Richtigkeit der Annahme zweier nativ vorgebildeter Amylumkohlenhydrate, doch haben seine späteren Arbeiten, sowie diejenigen von

---

1) TREUB, Embryogénie de quelqu. Orchid. (1879), p. 22. RUSSOW, Sitz.ber. Dorpat. Naturforsch. Ges., *7*, I (1884). KREUSLER u. DAFERT, Landw. Jahrb., *13*, 767 (1884). DAFERT, Ebenda, *15*, 259 (1886); Ber. Botan. Ges., *5*, 108 (1887). BEUTELL u. DAFERT, Chem.-Ztg., *11*, 136 (1887). TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *6*, 138 (1888). OVERHAGE, Just Jahresber. (1888), *I*, 745. — 2) Y. TANAKA, Journ. Industr. and Engin. Chem. (1911), p. 823. — 3) SHIMOYAMA, Diss. (Straßburg 1886); Botan. Zentr., *32*, 6 (1887). — 4) OUDEMANS, MULDER, Chemie d. Bieres, p. 26, zit. bei KÜHNEMANN, Ber. Chem. Ges., *8*, 202 (1875). PELLET, Compt. rend., *90*, 1293 (1880). LEVALLOIS, Ebenda, *93*, 281 (1881). SAITO, Botan. Zentr., *88*, 125 (1901). — 5) NÄGELI, l. c. (1858), p. 121. — 6) H. v. MOHL, Botan. Ztg. (1859), p. 225. — 7) NÄGELI, Botan. Mitteil. (1863), p. 387, 415. — 8) A. MEYER, Botan. Ztg. (1886), p. 697.

Brown und Heron (1) neuerlich nahegelegt, daß wirklich zwei differente Kohlenhydrate nebeneinander in den natürlichen Amylumkörnern vorgebildet sind. Meyer nimmt an, daß sie miteinander sehr nahe verwandt sind und gab dieser Meinung dadurch Ausdruck, daß er sie beide als Amylose bezeichnete und das jodbläuende, die Granulose, als β-Amylose von der mit der Stärkecellulose identischen als α-Amylose benannten Substanz unterschied. Die α-Amylose wäre als ein anhydridartiges, zur β-Amylose gehöriges Produkt anzusehen, welches durch verschiedene Mittel in β-Amylose oder Granulose übergeführt werden kann. Durch Auflösen in warmer KOH, auch durch Erhitzen mit Wasser auf 140°, geht α-Amylose in β-Amylose über (2) und beim weiteren Abbau liefern beide dasselbe Amylodextrin. Doch bemerkt man zwischen den Angaben von Brown u. Heron und Meyer manche Unstimmigkeiten bezüglich der Ausbeute an α-Amylose, indem man nach Brown und Heron davon aus Stärkekörnern nur 2—2,5% erhalten kann, während Meyer aus ausgefrorenem Kleister nicht weniger als 30% erhielt. Dies deutet auf das Vorhandensein eines ungeklärten Punktes. Hier setzen nun die Untersuchungen von Maquenne (3) mit Erfolg ein. Wie oben erwähnt, beobachtete dieser Forscher, daß beim Stehen von Stärkekleister im Laufe der Zeit Ausscheidungen von Klümpchen erfolgen. Diese Abscheidung soll nun damit im Zusammenhange stehen, daß die in der Lösung befindliche Amylose einen Retrogradationsprozeß erleidet, wobei sie teilweise in jenen Stoff übergeht, welchen die früheren Forscher als Amylocellulose oder α-Amylose bezeichneten. Dieser Vorgang ist fortschreitend, woraus es sich erklärt, daß so differente Zahlenwerte in früheren Untersuchungen angegeben worden sind. Durch ein in Malz enthaltenes Enzym, die Amylokoagulase, läßt sich dieser Umwandlungsvorgang beschleunigen, so daß man die Substanz in größeren Mengen rein darstellen kann. Sie unterscheidet sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse von der löslichen Amylose, aus der sie durch Retrogradation entstanden ist. Die feste Form der Amylose gibt auch keine Jodreaktion und „wird durch Diastase nicht angegriffen". Die natürlichen Stärkekörner sollen aber noch einen anderen Bestandteil enthalten, welcher als schleimige Masse in Lösung geht, mit Malzextrakt zwar verflüssigt wird, jedoch keinen Zucker liefert. Diesen Stoff nannte Maquenne Amylopektin. Auch durch Kochen mit hypertonischer Salzlösung ließ sich das Amylopektin von der Amylose absondern, indem nur die letztere in Lösung geht. Natürliche Stärke soll zu etwa 80—85% aus Amylose und zu 15—20% aus Amylopektin bestehen (4). Gatin-Gruzewska (5) berichtete hierauf über gelungene Darstellung des reinen Amylopektins, welches durch sehr verdünnte Lauge von der so in Lösung gebrachten Amylose befreit wurde. Diese Forscherin hält dafür, daß das Amylopektin in komplexer Bindung an Mineralstoffe hauptsächlich in den äußeren Schichten der Körner vorkomme, während die Amylose in den inneren lokalisiert sei. Die Grundlagen dieser Versuche sind jedoch

1) H. T. Brown u. Heron, Lieb. Ann., *199*, 165 (1879). — 2) Vgl. auch Roux, Compt. rend., *140*, 410 (1905). — 3) L. Maquenne u. Roux, Compt. rend., *140*, 1303 (1905); Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 723 (1905); Compt. rend., *146*, 542 (1908); Ann. de Chim. et Phys. (8), *9*, 179 (1906); Bull. Soc. Chim., *35*, 1 (1908). Castoro, Gaz. chim. ital., *39*, I, 603 (1909). Roux, Compt. rend., *142*, 95 (1906); Bull. Soc. Chim., *33*, 471 u. 788 (1905). Wolff, Ann. Chim. anal. appl., *10*, 389 (1905). — 4) Vgl. auch J. Wolff, Ann. Chim. anal. appl., *11*, 166 (1906). — 5) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend., *146*, 540 (1908); *152*, 785 (1911); Journ. Physiol. et Pathol. gén., *14*, 7 (1912).

nicht unbestritten geblieben. MAQUENNE selbst hatte im Anschlusse an seine Retrogradationsversuche angenommen, daß in den Stärkekörnern nicht zwei scharf getrennte Kohlenhydrate vorliegen, sondern die Amylose alle möglichen Stufen von leichter und schwerer löslichen Kohlenhydraten liefere und hatte nur das Amylopektin scharf hiervon zu scheiden versucht. Nach FOUARD (1) ist es aber selbst nicht einmal ausgeschlossen, daß das Amylopektin eine komplexe Verbindung von Amylose mit Aschenstoffen darstelle, welche durch Verlust der Aschenbestandteile in Amylose übergehen könne. SAMEC hat sich in seiner letzten Arbeit gleichfalls dazu geneigt, diese Auffassung für möglich zu halten, doch ist diese Angelegenheit derzeit noch durchaus nicht spruchreif.

Auf die Hypothese von JENTYS (2), welcher die Stärke für ein Gemenge von Zucker mit aromatischen kolloiden Stoffen hält, brauchen wir angesichts ihrer Haltlosigkeit nicht einzugehen. Erwähnt sei, daß DE VRIES und SYNIEWSKI (3) sich der Auffassung von einem einheitlichen Stärkekohlenhydrat zuneigen, während BOURQUELOT (4) bereits vor langer Zeit die Ansicht aussprach,daß die Stärkekörner aus einer großen Zahl von zahlreichen einander sehr nahestehenden Kohlenhydraten aufgebaut seien. Das von O'SULLIVAN (5) in kleiner Menge aus Gerste dargestellte α-Amylum und β-Amylum betrifft wahrscheinlich Kohlenhydrate, welche mit Stärke nichts zu tun haben.

IX. Hydrolytischer Abbau der Stärke durch Säuren. Nach dem heutigen Stande des Wissens sind wir genötigt, beim Studium der Stärkehydrolyse uns auf die möglichst genaue Charakterisierung bestimmter Fraktionen und die Gewinnung von womöglich krystallisierten Präparaten von konstanten Eigenschaften zu beschränken. Es ist nicht bekannt, ob der Stärkezerfall mit der Bildung von wenigen und großen Komplexen beginnt und die Zerfallsprodukte allmählich in einfachere Stoffe übergehen oder ob bereits im Beginn der Hydrolyse neben großen, sehr komplexen Abbauprodukten schon einfachere abgespalten werden.

1. Mehrtägige Einwirkung von verdünnter kalter oder mäßig warmer Salzsäure auf Stärke. Unter den auf diesem Wege erhältlichen Hydratationsprodukten ist die lösliche Stärke nach LINTNER zu nennen (6). Reine Kartoffelstärke bleibt mit 7,5%igem HCl 7 Tage bei Zimmertemperatur oder 3 Tage bei 40° stehen, worauf man die Säure sorgfältig auswäscht und das Präparat trocknet. Solche Präparate liefern keinen weißlich gefärbten trüben Kleister, sondern lösen sich in heißem Wasser klar und filtrierbar auf. Bei Konzentrationen über 2% tritt nach einigen Tagen Trübung ein; 10%ige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer salbenartigen Masse. Nach FOUARD (7) ist die Asche phosphorhältig. Die Lösung verhält sich als schwache Säure (8) und zeigt infolge ihres Gehaltes an Dextrinen, welche sich entfernen lassen, mehr oder weniger Kupferreduktion (9). Über ihre nähere Zusammensetzung läßt sich wohl nichts weiter sagen, als daß darin die höheren Amyloseanhydride bereits fehlen dürften. Ein einheitliches Präparat stellt die Lintnerstärke gewiß nicht dar. Ähnliche Präparate erhält man durch Erhitzen von Kleister

1) FOUARD, Compt. rend., *146*, 285 (1908); Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 836 u. 1170 (1908); Thèse Paris (Laval 1911). — 2) E. JENTYS, Anzeig. Akad. Krakau (1907), p. 203. — 3) DE VRIES, Just Jahresber. (1885), *I*, 122. SYNIEWSKI, Lieb. Ann., *309*, 282 (1899). — 4) E. BOURQUELOT, Compt. rend., *104*, 71, 177 (1887). — 5) C. O'SULLIVAN, Pharm. Journ. Trans., *12*, 451 (1881). — 6) C. J. LINTNER, Journ. prakt. Chem., *34*, 378 (1886). — 7) FOUARD, Ann. Inst. Pasteur (1907), p. 475. — 8) FORD u. GUTHRIE, Journ. Chem. Soc., *89*, 76 (1906). — 9) E. D. CLARK, Biochem. Bullet., *1*, 194 (1911).

bei 2—3 Atmosphären Überdruck (1). Auch Einwirkung von 2%iger Lauge führt nach WROBLEWSKI (2) den Prozeß wesentlich bis zu dieser Grenze. ZULKOWSKI (3) gewann lösliche Stärke durch Behandlung mit heißem Glycerin, SYNIEWSKI (4) durch Behandlung mit Natriumperoxyd. WROBLEWSKIS Präparate waren bis zu 3—4% in Wasser mit schwacher Opalescenz löslich und durch $MgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar. FERNBACH und WOLFF (5) stellten Präparate auf einem dem LINTNERschen Verfahren ähnlichen Wege her; man erhält nach diesen Forschern auch eine in heißem Wasser lösliche Stärke, wenn man 1—2%igen Kleister in überschüssiges Aceton eingießt. Die Lösung dieses Niederschlages wirkt nicht reduzierend. Nach BEIJERINCK (6) mischt sich die Lösung von Lintnerstärke nicht mit Gelatinelösung.

2. Wochenlange Einwirkung von verdünnten kalten Mineralsäuren oder einstündige Einwirkung von 4%iger Schwefelsäure bei 80° hat wohl schon stets die Bildung eines kleinen Anteiles von Dextrin und Zucker zur Folge. Jedoch erweist sich ein erheblicher Anteil der Stärke übergegangen in ein von A. MEYER näher charakterisiertes, der Stärke noch sehr nahestehendes Kohlenhydrat, das Amylodextrin. Dieses Produkt ist als wasserunlösliches Dextrin oder lösliche Stärke 1870 durch MUSCULUS entdeckt worden (7), und erhielt seine Benennung durch W. NÄGELI, der es zuerst krystallisiert gewann und seine Eigenschaften angab (8). Auch BROWN und MORRIS (9) gewannen es in Sphäriten. Nach MEYER (10) ist es schwierig die letzten Spuren von Amylose aus den Präparaten zu beseitigen, was nur durch oftmaliges Umkrystallisieren gelingt. Amylodextrin löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem in jedem Verhältnisse. Die Lösung diffundiert langsam durch Pergamentpapier. Jodlösung erzeugt rein rote Färbung. Barytwasser fällt. FEHLINGS Lösung wird schwach reduziert. Die spezifische Drehung ist nach MEYER $[\alpha]_D + 193{,}4^0$. MEYER nimmt an, daß das Erythrodextrin von BRÜCKE (11) und die gleichbenannten auch in mehreren Modifikationen unterschiedenen Substanzen späterer Autoren wie von LINTNER und DÜLL (12), verschieden zusammengesetzte Gemenge von Amylose, Amylodextrin und Dextrinen darstellten. Die mit dem Amylodextrin gleichzeitig entstehenden Hydratationsprodukte aus Stärke dürften dextrinartige Stoffe und Zucker sein, doch ist ihre Natur noch festzustellen. Aus Amylodextrin bestand vorwiegend auch das von L. SCHULZE (13) durch vierstündiges Kochen unter Druck im Kochsalzbade mit 20%iger Essigsäure erhaltene Produkt. Die lösliche Stärke nach SALOMON (14) war wohl ein Gemenge von Amylose und Amylodextrin.

3. Einwirkung von kochender 1%iger Oxalsäure durch 1½ Stunden zerstört nach MEYER das Amylodextrin noch immer nicht vollständig, doch vermag man

1) H. OST, Chem.-Ztg., *19*, 1501 (1895). — 2) A. WRÓBLEWSKI, Ber. Chem. Ges., *30*, 2108 (1897); Chem.-Ztg., *22*, 375 (1898). — 3) ZULKOWSKI, Ber. Chem. Ges., *13*, 1398 (1880). — 4) SYNIEWSKI, Ebenda, *30*, 2415 (1897); *31*, 1791 (1898). — 5) J. WOLFF u. FERNBACH, Compt. rend., *140*, 1403 (1905). FERNBACH, Ebenda, *155*, 617 (1912). CH. TANRET, Ebenda, *148*, 1775 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 902 (1909). W. J. GIES, Biochem. Bull., *2*, 172 (1912). — 6) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. II, *2*, 697 (1896). — 7) MUSCULUS, Compt. rend., *70*, 857 (1870); Ber. Chem. Ges., *3*, 430 (1870); *7*, 824 (1874); Bull. Soc. Chim., *22*, 26 (1874). — 8) W. NÄGELI, Beitr. z. näh. Kenntn. d. Stärkegruppe (1874), Lieb. Ann., *173*, 218 (1874). — 9) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. (1889). — 10) A. MEYER, Die Stärkekörner (1895), p. 31. — 11) BRÜCKE, Wien. Ak., *65*, 3. Abt. (1872). — 12) LINTNER u. DÜLL, Ber. Chem. Ges., *26*, 2533 (1893); *28*, 1522 (1895). SKRAUP, Monatsh. Chem., *26*, 1415 (1905). — 13) L. SCHULZE, Journ. prakt. Chem., *28*, 311 (1883). — 14) SALOMON, Ebenda, p. 82. Angebliche Reversion der Erythrodextrine beim Erhitzen ihrer konzentrierten Lösung: E. T. REICHERT, Univ. Pennsylv. Med. Bull., *23*, 57 (1910).

dasselbe aus der Lösung durch Ausfrierenlassen zu beseitigen. In der Lösung verbleiben erhebliche Mengen von Stoffen, die man mit MEYER als Dextrin zusammenfassen kann und welche durch den Mangel der Jodfärbung und ihre Fällbarkeit mit Alkohol abgegrenzt werden. Wesentlich identisch mit dieser Fraktion ist das Achroodextrin von BRÜCKE und späteren Autoren. Die Dextrinfraktion von MEYER besaß, vom Amylodextrin und Zucker möglichst befreit, eine spezifische Drehung $[\alpha]_D + 190^0$ und Reduktion $(R)_d = 10{,}8$. Krystallisierbare Produkte haben sich hier nicht ergeben. Alkohol fällt in Tröpfchen, die sich nie in Sphärite verwandeln. Nur konzentrierte Lösungen werden durch Barytwasser gefällt. Eine Molekulargewichtsbestimmung KÜSTERS ergab den Wert 1223 ± 25. Für die Dextrinfraktion ist eine einheitliche Zusammensetzung nicht sehr wahrscheinlich, und alle früheren Autoren, wie MUSCULUS und GRUBER, die drei Dextrine annahmen (1), O'SULLIVAN, welcher vier Dextrine unterschied und BROWN und HERON, welche sogar sieben Dextrine getrennt haben wollten (2), sind der Ansicht gewesen, daß der Begriff der Achroodextrine kein einheitlicher sein könne. Auch die gärungsphysiologischen Erfahrungen über die Dextrinverarbeitung durch den Schizosaccharomyces Pombé weisen darauf hin, daß es tatsächlich mehrere Achroodextrine gibt. Man weiß natürlich nicht wie viele der beobachteten Differenzen durch beigemengten Zucker veranlaßt waren. Man hat Acetochlorverbindungen (3) und Osazonpräparate (4) aus Dextrinen gewonnen. Dextrinartige Derivate werden auch schon nach scharfem Trocknen aus Stärke erhalten (5). Erwähnt sei, daß MAQUENNE und ROUX die Entstehung der Dextrine nicht von der Amylose herleiten, sondern vom Amylopektin, während die Amylose schnell in Maltose übergehen soll (6). FERNBACH und WOLFF (7) wiesen speziell nach, daß die Dextrine bei weiterer Hydrolyse fast vollständig in Maltose übergehen.

4. Einwirkung verdünnter oder konzentrierter Mineralsäuren bei hohen Temperaturen führt die Stärke, wie bekannt, rasch in Glucose über. ALLIHN (8) fand, daß 2%ige HCl beim Kochen binnen 1½ Stunden 95,05% eines verdünnten Stärkekleisters in Glucose überführt und man kann dieses Resultat durch starke H_2SO_4 auch binnen einigen Minuten erhalten (9). Wenn auch früher von manchen Forschern in Abrede gestellt worden ist, daß die Glucose hierbei über Maltose entsteht, so ist doch nach älteren und neueren Angaben (10) nicht daran zu zweifeln, daß aus Dextrin zuerst Maltose hervorgeht, welche zu Glucose hydrolysiert wird. Hingegen ist nach OST (11) die Annahme der intermediären Entstehung von Isomaltose definitiv aufzugeben, entgegen der Ansicht von LINTNER und DIERSSEN (12). Nach GATTERBAUER soll ein bisher nicht beachtetes Disaccharid, das den Namen Glykosin erhielt und durch Hefe sehr langsam vergoren wird, neben Maltose im Stärkezucker vorkommen (13).

---

1) MUSCULUS u. GRUBER, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 184. — 2) BROWN u. HERON, Lieb. Ann., *199*, 165 (1879). — 3) KEDIASCHWILI, Chem. Zentr. (1905), *II*, 401. — 4) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. Chem. Ges., *23*, 3060 (1890). A. MEYER, l. c. (1895), p. 46. — 5) Hierüber MALFITANO u. MOSCHKOW, Compt. rend., *154*, 443 (1912). — 6) MAQUENNE u. ROUX, Ebenda, *142*, 1387 (1906). — 7) FERNBACH u. WOLFF, Ebenda, *142*, 1216 (1906); *144*, 1368 (1907). — 8) F. ALLIHN, Journ. prakt. Chem., *22*, 46 (1880). — 9) OLSON, Journ. Ind. and. Eng. Chem., *1*, 445 (1909). — 10) MUSCULUS, Journ. prakt. Chem., *28*, 496 (1883). EFFRONT, Monit. Scient. (1887), p. 513. FERNBACH u. SCHOEN, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 303 (1912). DEFREN, Chem. Abstr. (1912), p. 3034. Maltosebestimmung: WOLFF, Ann. Chim. appl., *10*, 193 (1905). ROLFE, GEROMANOS u. HADDOCK, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 1003, 1015 (1903). — 11) H. OST, Verhandl. Naturforsch. Ges. (1904), II, *1*, 139. — 12) H. DIERSSEN, Ztsch. angewandt. Chem., *16*, 121 (1903). — 13) J. GATTERBAUER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *22*. 265 (1911).

Es ist aber nicht unter die Stärkeabbauprodukte im engeren Sinne zu stellen, da es durch die Säurewirkung bei der technischen Stärkezuckerdarstellung durch Reversion aus Glucose hervorgeht. Bei der Glucosebildung am Ende der Hydrolyse hat man zu beachten, daß zunächst die instabile α-Glucose entsteht, und sich die endgültige Drehung erst nach Übergang in die stabile Glucoseform einstellt (**1**). Wie zu erwarten, hat die Art der Säure, abgesehen von dem Grade ihrer Stärke keinen spezifischen Einfluß auf den Vorgang der Säurehydrolyse der Stärke gezeigt, was eine Reihe von Arbeiten speziell festgestellt hat (**2**). Wenn auch gefunden wurde, daß die einzelnen Stärkesorten nicht immer gleich rasch angegriffen wurden (**3**), so besteht kein Zweifel, daß in allen Fällen die Abbauprodukte dieselben sind (**4**).

Die Kinetik der Amylum-Säurehydrolyse ist besonders durch VAN LAER (**5**) untersucht worden, mit dem Ergebnisse, daß der Vorgang ebenso wie die Rohrzuckerspaltung dem Gesetze unimolekularer Reaktionen gehorcht. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Säure.

Die zahlreichen Versuche, welche mit dem Abbau der Stärke durch andere Hydratationsmittel unternommen wurden, wie mit Chlorwasser, Ammoniak, Ätzalkalien (**6**), heißem Glycerin (**7**), alleiniger Anwendung von höherer Temperatur (**8**), von NEILSON (**9**) auch mit Platinmohr, ergaben keine anderen Resultate als die Säurehydrolyse, so daß man annehmen kann, daß die erwähnten Abbauprodukte unter allen Umständen entstehen müssen. Die Platinkatalyse der Stärke führte bis zur Maltose. Auch die künstliche Stärke, welche MAQUENNE und ROUX durch Retrogradation der Amylose gewannen, liefert dieselben Abbauprodukte (**10**).

Die Photolyse der Stärke unter dem Einflusse von ultravioletten Strahlen ist in neuerer Zeit von mehreren Seiten genauer untersucht worden. Hierbei findet einmal ein hydrolytischer Abbau bis zur Glucose, unter intermediären Bildung von Dextrinen statt, außerdem aber die an Zucker sich einstellenden Oxydationen, so daß Pentosen, Formaldehyd, Säuren auftreten (**11**). Nach CCLWELL und RUSS (**12**) erzeugen X-Strahlen gleichfalls Stärkehydrolyse, welche aber nur bis zur Bildung von Dextrinen gehen soll. Den Stärkeabbau unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung hat LÖB (**13**) untersucht. Man erhält auch hier keine Jodreaktion mehr und es entstehen reduzierende Produkte.

X. Konstitution der Stärkekohlenhydrate. Man hat sich bis in die neueste Zeit viel bemüht, das Molekulargewicht der Stärke zu bestimmen, ohne daß man jedoch sagen könnte, daß diese Ergebnisse eine größere Sicherheit haben. FRIEDENTHAL gab für lösliche Stärke

---

1) Vgl. RÖSSING, Chem.-Ztg., *29*, 867 (1905). — **2**) W. OECHSNER DE CONINCK, Bull. Acad. Roy. Belg. (1910), p. 515; (1911), p. 213, 335, 438, 592, 839; Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 586 (1911). TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *39*, 2190 (1906). — **3**) Vgl. S. LANG, Ztsch. exp. Pathol., *8*, 279 (1910). — **4**) FORD u. GUTHRIE, Journ. Soc. Chem. Ind., *24*, 605 (1905). O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc., *85*, 616 (1904). — **5**) H. VAN LAER, Bull. Acad. Roy. Belg. (1910), p. 611, 707; (1911), 84, 305, 362, 795; Zentr. Bakt. II, *30*, 433 (1911). OECHSNER DE CONINCK u. RAYNAUD, Rev. gén. Chim. appl., *14*, 169 (1911). — **6**) OECHSNER DE CONINCK, Bull. Acad. Roy. Belg. (1910), p. 586. — **7**) ZULKOWSKI, Chem. Zentr. (1888), *II*, 1060; (1894), *II*, 918. — **8**) R. GSCHWENDNER, Chem.-Ztg., *30*, 761 (1906). — **9**) C. H. NEILSON, Amer. Journ. of Physiol., *15*, 412 (1906). — **10**) E. ROUX, Compt. rend., *140*, 1259 (1905). — **11**) J. BIELECKI u. WURMSER, Compt. rend., *154*, 1429 (1912); Biochem. Ztsch., *43*, 154 (1912). MASSOL, Compt. rend., *152*, 902 (1911); *154*, 1645 (1912). — **12**) H. A. COLWELL u. RUSS, Le Radium, *9*, 230 (1912). — **13**) W. LÖB, Biochem. Ztsch., *46*, 121 (1912).

als kryoskopisch gefundenes Molekulargewicht den Wert 9450 an (1). PFEIFFER und TOLLENS, ferner MYLIUS (2) wollten die Formel $C_6H_{10}O_5$ viermal nehmen, BROWN und HERON, SACHSSE sowie W. NÄGELI, SKRAUP entschlossen sich bereits zu höheren Werten und neuere Forscher, wie BROWN und MORRIS, sowie RODEWALD kamen zu der Annahme von Molekulargewichten zwischen den Grenzen 32 400 und 62 000, wie insbesondere RODEWALD (3) aus seinen Untersuchungen über die Beziehungen der Entwicklung der Quellungswärme und der benetzten Oberfläche folgert. Viel kleiner sind wieder die Molekulargewichte, welche WACKER (4) auf Grund seiner durch eine colorimetrische Methode erlangten Ergebnisse für die Stärke und ihre nächsten Abbauprodukte in Anspruch nimmt. Da es ganz unsicher ist, ob wir ein Recht haben Kohlenhydrate von einheitlicher Zusammensetzung als Konstituenten der Amylumkörner anzusehen, so sind alle diese Untersuchungen nur mit großem Vorbehalte hinzunehmen, höchstens als Ausdruck für die ungefähren Grenzwerte, zwischen denen sich etwa das Molekulargewicht einer bestimmten Fraktion bewegen dürfte.

Bei der großen Lückenhaftigkeit der chemischen Erfahrungen über die Stärkekohlenhydrate läßt sich natürlich bezüglich der Konstitution des Amylums nichts weiter sagen, als daß eine große Zahl von Glucoseresten in maltoseartiger Paarung als Konstitutionselemente anzunehmen sind. Die Gesamtformel ist richtig $(C_6H_{10}O_5)_n - (n-1)H_2O$ oder mit $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O$ zu schreiben (5). Darin denkt sich A. MEYER zunächst große Amylodextrinkomplexe, welche sich schrittweise in Dextrin- und Maltosekomplexe gliedern. Andere Forscher meinten wieder, daß der Stärkekomplex einer Struktur entspreche, welche schon am Beginn der Hydrolyse große und kleine Bruchstücke ergibt. EFFRONT (6) ließ die Säurehydrolyse sich von der Enzymhydrolyse dadurch unterscheiden, daß bei der ersteren gleichzeitig Dextrin und Maltose abgespalten werde, während bei der letzteren sukzedan Dextrin und Maltose gebildet würden. MITTELMEIER (7) vertrat die Anschauung, daß die Stärke zunächst in zwei Moleküle chemisch differenter Amylodextrine zerfalle, wovon das eine zersetzlicher ist, und welche verschiedene Dextrine liefern. Auf die Ansichten von LINTNER und DÜLL, von SCHEIBLER und MITTELMEIER, von BROWN und MORRIS („Amylointheorie"), von JOHNSON (8), welcher annahm, daß bei der Säurehydrolyse keine Amyloingruppen, sondern Verbindungen der Glucose mit Amylingruppen $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ oder „Glucoamylinen" auftreten, auf die Amylogentheorie von SYNIEWSKI sei hier nur kurz hingewiesen. PRINGSHEIM und LANGHANS (9) haben auf Grund gewisser Abbauprodukte, die sie aus Stärke durch Mikroben erhielten, geschlossen, daß in der Stärke ringförmige Amylosekomplexe anzunehmen seien.

XI. Quantitative Stärkebestimmung. Es ist nicht leicht. eine Methode zur Stärkebestimmung zu finden, welche den Fehler vermeidet andere Kohlenhydrate mit aufzuschließen und so als Stärke mitzu-

---

1) H. FRIEDENTHAL, Zentr. Physiol., *12*, 849 (1899). — 2) PFEIFFER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *210*, 295. MYLIUS, Ber. Chem. Ges., *20*, 694 (1887). — 3) RODEWALD, Ztsch. physik. Chem., *33*, 593 (1900). — 4) L. WACKER, Ber. Chem. Ges., *41*, 266 (1908); *42*, 2675 (1909). — 5) KILIANI, Chem.-Ztg., *32*, 366 (1908). A. R. LING, Journ. Soc. Chem. Ind., *28*, 731 (1909). — 6) EFFRONT, Monit. Scient. (1887), p. 513. — 7) MITTELMEIER, Jahresber. Agrik.chem. (1895), p. 199. — 8) H. JOHNSON, Proc. Chem. Soc. (1897/98), p. 106. — 9) H. PRINGSHEIM u. LANGHANS, Ber. Chem. Ges., *45*, 2533 (1912).

bestimmen, und dabei eine für wissenschaftliche Zwecke hinreichende Genauigkeit besitzt. Insbesondere sind die älteren Methoden, welche sich der Inversion der Stärke mit Säuren in verschiedenen Modifikationen und der Bestimmung der entstehenden Glucose bedienen (**1**) sämtlich ungenau. Besser steht es mit jenen Methoden, welche die Stärke mit Diastase verzuckern und so den Fehler der allgemeinen Aufschließung vermeiden.

Pollacci (**2**) fand es am besten, das Material zunächst mit Trocknen bei niederer Temperatur vorzubereiten, hierauf mit Pepsinbehandlung aufzuschließen, eine Probe nun zur Bestimmung des direkt vorhandenen reduzierenden Zuckers zu verwenden, die andere zur Stärkebestimmung mit Säure oder Takadiastase zu hydrolysieren und aus der Differenz der gefundenen beiden Zuckerwerte auf den Stärkegehalt zu schließen. Ein sehr brauchbares Verfahren von Baumert und Bode (**3**) zur Bestimmung der Kartoffelstärke benützt die Verkleisterung durch Kochen mit Natron mit nachfolgender Fällung durch Alkohol, wobei eine Reihe von Fehlerquellen glücklich vermieden werden. Auch colorimetrische Methoden, die sich der Stärke-Jodreaktion bedienen, dürften bis zu einem gewissen Grade ausbildungsfähig sein. Nach Dennstädt und Voigtländer (**4**), welche eine solche Methode ausgearbeitet haben, soll die Genauigkeitsgrenze derselben bei 0,5% liegen. Als Vergleichsmaterial wählten sie Weizenmehl, in welchem Wasser, Asche, Protein, Fett genau bestimmt waren. Das Verbleibende wurde (allerdings nicht zur vollen Genauigkeit des Verfahrens) als Stärke angenommen. Es wurde eine 0,5 g reiner Stärke entsprechende Mehlmenge auf 4 Dezimalen genau abgewogen, diese Probe in einem 2 Liter-Kolben mit 1 Liter Wasser 1 Stunde gekocht, abgekühlt, sodann im Meßzylinder auf 1 Liter aufgefüllt und absetzen gelassen. In mehrere 100 ccm fassende Meßzylinder gibt man nun 4,9 und 5,1 ccm der Lösung, färbt mit 1 Tropfen 2%igem Jodkali und füllt auf 100 auf. Von den ersten Zylindern wird der hellste, von den zweiten der dunkelste ausgesucht. In dem zu prüfenden Produkt wird die Trockensubstanz genau bestimmt, die 0,5 g entsprechende Menge wird genau abgewogen und so behandelt wie oben. Es werden nun eine Reihe von Portionen zu 5 ccm abgemessen, mit Jod gefärbt und nun in Wasser bis zu jenem Farbentone aufgefüllt, welcher in der Mitte zwischen den zwei Vergleichsproben liegt. Man liest so direkt Stärke in Prozenten der Trockensubstanz ab. Falls Violettfärbung entstanden ist, so kann man diese durch Waschen des Materials mit Alkohol und Äther beseitigen. Das Verfahren ist aber sehr umständlich.

Kaiser (**5**) schlug vor, die verkleisterte Stärke in Gegenwart von Natriumacetat durch Jod zu fällen.

---

1) Näheres über diese Verfahren in dem Handbuche von König. Ferner: Parow u. Neumann, Ztsch. Spiritusindustr., *30*, 561 (1907). Pellet u. Métillon, Ann. Chim. anal. appl., *13*, 9 (1908). Buisson, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *26*, 980 (1909). — **2**) G. Pollacci, Atti. Instit. Botan. Pavia, *11*, 1 (1906). Ferner Frank-Kamenetzky, Chem.-Ztg., *32*, 157 (1908). O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. (1884), p. 1. Faulenbach, Ztsch. physiol. Chem., *7*, 510 (1883). Noyes, Jumper, Flory u. Arnold, Journ. Amer. Chem. Soc., *26*, 266 (1904). Lindet, Chem. Zentr. (1901), *II*, 1322. Zemplén, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *6*, 1 (1912). — **3**) Baumert u. Bode, Ztsch. angewandt. Chem. (1900), p. 1074; Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *18*, 157 (1909). — **4**) Dennstädt u. Voigtländer, Jahresber. Agrik.chem. (1885), p. 627. Witte. Chem. Zentr. (1903), *II*, 528. Girard, Compt. rend., *104*, 1629 (1887). Das colorimetrische (Salicylsäure-)Verfahren von C. Cassel, Ztsch. Spiritusindustr., *35*, 591 (1912) erscheint wenig empfehlenswert. — **5**) Kaiser Chem.-Ztg. (1902), p 180.

Gegenwärtig ist die polarimetrische Bestimmung der Stärke, hauptsächlich nach den von LINTNER (1) und EWERS (2) angegebenen Verfahren die bevorzugte Methode. Nach LINTNER hat man 2,5 g Substanz mit 10 ccm Wasser zu verreiben, den Brei mit 15—20 ccm HCl zu mischen und 30 Minuten stehen zu lassen. Man wäscht dann die Masse mit HCl von der Dichte 1,125 in ein 100 ccm-Kölbchen, fügt 5 ccm 4%ige Phosphorwolframsäure zu, füllt mit der HCl auf, filtriert und polarisiert. Das Verfahren von EWERS unterscheidet sich hauptsächlich durch die Anwendung einer bestimmten Kochdauer oder Erwärmungsdauer während der Behandlung mit HCl. Deswegen ist hier der molekulare Drehungswinkel ein kleinerer, als er beim LINTNER-Verfahren bestimmt wird. Wenn man nach LINTNERs Vorschrift arbeitet, so ergibt sich ein Winkel von 205—209°, während bei dem anderen Verfahren in den einzelnen Modifikationen Werte von 182—196° molekularer Drehung gefunden werden. Hemicellulosen und Pentosane beeinflussen nach KÖNIG beide Methoden nicht. Die LINTNERsche Methode ist theoretisch exakter, liefert jedoch weniger gut zur Polarisation geeignete Filtrate.

Dextrine lassen sich von der Stärke durch Alkoholfällung oder Tanninniederschläge trennen, wobei die Stärke zunächst niedergerissen wird (3).

§ 3.

Die übrigen Polysaccharide ruhender Samen.

Neben Stärke wurden in dem Nährgewebe verschiedener Samen geringe Mengen von wasserlöslichen höheren Polysacchariden gefunden, welche jedoch in der Regel gewiß nur untergeordnete Bedeutung im Stoffwechsel besitzen. SCHULZE und GODET (4) bemerken, daß bei allen von ihnen untersuchten Samen nur lösliche Derivate von Glucose, Fructose und Galactose vorkamen, während lösliche Mannane vermißt wurden.

Hier sei das von O'SULLIVAN in Getreidesamen aufgefundene Amylan erwähnt (5), welches in Gerste hauptsächlich in einer schwerer löslichen, in Roggen und Weizen besonders in einer leichter löslichen Modifikation vorkommt, die als α- und β-Amylan unterschieden wurden. In kaltem Wasser ist nur das β-Amylan löslich. Beide sind linksdrehend, reduzieren Fehling nicht und geben bei der Hydrolyse Glucose. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$. In Getreidesamen ist aber auch Fructose lieferndes Polysaccharid enthalten. Hierher zählt das von TANRET (6) angegebene Lävosin aus Triticum, das Cerosin aus Roggen, Weizen und Gerste, von MAQUENNE (7), welches aber wahrscheinlich ein Gemenge mit Amylan ist, sodann könnte das durch SCHULZE und FRANKFURT (8) in jungen Roggenpflanzen gefundene, anfangs β-Lävulin, sodann Secalose genannte Kohlenhydrat auch in den ruhenden Samen vorkommen. Secalose ist krystallisier-

---

1) C. J. LINTNER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *14*, 205 (1907). SCHUBERT, Österr. Ztsch. Zuckerindustr., *39*, 411 (1910). GREIFENHAGEN, KÖNIG u. SCHOLL, Biochem. Ztsch., *35*, 194 (1911). PORST u. CROWN, Chem. Abstr. (1912), p. 3034. BAUMERT, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *24*, 449 (1912). WENGLEIN, Ztsch. ges. Brauwes., *31*, 53 (1908). — 2) E. EWERS, Ztsch. öffentl. Chem., *11*, 407 (1905); *14*, 8 u. 150 (1908); Österr. Ztsch. Zuckerindustr., *38*, 213 (1909). F. SCHUBERT, Ebenda, p. 218. SCHOLL. Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, (1909) *18*, 157. — 3) G. BURCKHARDT, Chem.-Ztg., *11*, 953. — 4) E. SCHULZE u. GODET, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 279 (1909). — 5) O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. (1882), *1*, 26. Vgl. auch LINTNER, Ztsch. angewandt. Chem. (1890), p. 519. — 6) TANRET, Bull. Soc. Chim. (3), *5*, 724. — 7) MAQUENNE, Compt. rend., *112*, 293 (1891). — 8) SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. Chem. Ges., *27*, 62 u. 3525 (1894).

bar, linksdrehend, hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16}$ und geht bei der Säurehydrolyse leicht und vollständig in Fructose über. Das Sinistrin von KÜHNEMANN (1) betrifft wohl derartige Stoffe. Als Secalin wurde durch RITTHAUSEN (2) ein optisch inaktiver dextrinartiger Stoff aus Roggenmehl beschrieben, welcher der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht und bei der Hydrolyse in Glucose übergeht. Noch nicht aufgeklärt ist der von RITTHAUSEN (3) in dem Nährgewebe von Lupinus luteus aufgefundene Galactit, welcher in sechsseitigen Täfelchen krystallisiert, beim Kochen mit Säure Galactose liefert und eine nicht der Kohlenhydratformel entsprechende Zusammensetzung $C_9H_{18}O_7$ haben soll. Die Substanz ist von SCHULZE vergebens gesucht worden und von keinem späteren Forscher wieder gefunden worden. Ulmensamen enthalten nach PASSERINI (4) ein dextrinartiges wasserlösliches Kohlenhydrat zu 14—20%, welches mit basischem Bleiacetat fällbar ist. Die Lösung ist rechtsdrehend, Hydratationsprodukte werden nicht angegeben, die Formel entspricht dem Schema $C_6H_{10}O_5$. Wasserlösliche Pentosane fanden SCHULZE und GODET nur in Lupinensamen in eben bestimmbarer Menge. Es dürfte sich in solchen Fällen um keine Reservestoffe, sondern um Konstituenten gewisser Glucoside (Vernin, Vicianin usw.) handeln.

Die Samen von Diospyros Kaki enthalten nach ISHII (5) ein Mannan als feste halbweiche Masse. Dieser Befund leitet uns zu jenen Fällen, in welchen den Zellwänden des Nährgewebes schleimige Membranschichten aufliegen, wie in den Schleimendospermen der Leguminosen, auf deren Bedeutung als Reservestoffe NADELMANN (6) aufmerksam gemacht hat. Doch ist zu berücksichtigen, daß nach LINDINGER (7) bei den Podalyrieen eine Ernährungsfunktion des Schleimendosperms nicht wahrscheinlich ist, sondern daß es sich da eher um ein Quellungsgewebe handeln dürfte, welches bei der Sprengung der Testa bei der Keimung mitwirkt. Die Samen von Cassia occidentalis enthalten nach MÖLLER (8) 36,6% Pflanzenschleim, welcher zum großen Teile diesen Schleimmembranen entstammen mag. Sodann zählt hierher das Carobin aus den Samen der Ceratonia Siliqua (9), von dem VAN EKENSTEIN (10) nachwies, daß es bei der Hydrolyse Mannose liefert, während BOURQUELOT und HÉRISSEY (11) zeigten, daß außerdem Galactose entsteht. Es handelt sich somit um ein Galactomannan. Nach GORET (12) besteht das Samennährgewebe der Gleditschia triacanthos aus einer analogen Substanz.

Reservecellulose nennt man mit einem Sammelnamen alle jene Reservekohlenhydrate, welche als feste Ablagerungen an den Zellwänden der Nährgewebe erscheinen. Äußerlich leitet häufig die auffallend harte, oft elfenbeinartige Konsistenz des Nährgewebes auf derartige Vorkommnisse hin, während man in anderen Fällen, wie in den Getreidesamen, selbst durch die mikroskopische Untersuchung schwer zur Annahme solcher Stoffe hingeleitet wird und erst durch die Veränderungen der

---

1) KÜHNEMANN, Ber. Chem. Ges., *8*, 202 u. 387 (1875); *9*, 1385 (1876). — 2) RITTHAUSEN, Chem.-Ztg., *21*, 717 (1898). — 3) RITTHAUSEN, Ber. Chem. Ges., *29*, 896 (1896). — 4) N. PASSERINI, Gaz. Chim. ital., *37*, I, 386 (1907). — 5) LOEW u. ISHII, Landw. Versuchsstat., *45*, 435 (1894). — 6) H. NADELMANN, Ber. Botan. Ges., *7*, 248 (1889). TSCHIRCH, Angewandt. Pflanzenanat. (1889), p. 193. — 7) LINDINGER, Beihefte botan. Zentr., *14*, 33 (1903). — 8) J. MÖLLER, Chem. Zentr. (1880), p. 539. — 9) EFFRONT, Compt. rend. (2. Aug. 1897). — 10) A. VAN EKENSTEIN, Ebenda, *125*, 719 (1897). — 11) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Ebenda, *129*, 228 u. 391 (1899). — 12) GORET, Ebenda, *131*, 60 (1900).

Zellwände bei der Keimung darauf aufmerksam wird. Stärke ist in jenen Fällen, wo dicke Ablagerungen von Reservecellulose bestehen, meist nicht vorhanden, doch fehlt Fett in reichlicher Menge auch in solchen Fällen nicht. Bei der Keimung werden diese Wandmassen erweicht uud gelöst. Schon MALPIGHI (1) sagt „natura nam in palmis nucleum solidissimum et cartilagineum vegetatione emollit" von der Keimung der Dattel. TREVIRANUS (2) erwähnt, daß die harten Kerne von Borassus flabelliformis beim Keimen eßbar und wohlschmeckend werden. MOHL (3) führte das Weichwerden des Palmenendosperms nur auf die Quellung in Wasser zurück und stellte andere chemische Vorgänge in Abrede. Er sagt aber ausdrücklich, daß der Embryo sowohl Zellhäute als Zellinhalt des Albumens resorbiert. SACHS (4) sprach sich zuerst direkt dahin aus, daß bei der Keimung der Dattel die Zellwände in Zucker und Stärke umgewandelt werden. Die Auflösung der Wandverdickungen in dem Tropaeolumsamen wurde von FRANK (5) sichergestellt. Von SCHLEIDEN (6) stammen die ersten Angaben über die blaue Jodreaktion mancher Reservecellulosen, welche Anlaß zu der Benennung als Amyloid gab.

Erst in neuerer Zeit lieferten Arbeiten von REISS, GREEN und von BROWN und MORRIS (7) die wichtigsten Grundlagen zur Biochemie der Reservecellulosen. Die morphologischen Tatsachen über Reservecellulose dürfen hier als bekannt vorausgesetzt werden. Manchmal, wie bei den Gräsern, handelt es sich um dünne homogene Membranen, die bei der Keimung fast vollständig gelöst werden. In anderen Fällen finden wir buckelige, im Durchschnitt rosenkranzförmige Membranverdickungen, welche weite Tüpfel oder scharf einspringende enge Tüpfelkanäle in sehr dicken Wänden einschließen. Die leicht nachweisbaren Plasmodesmen, welche diese Tüpfel durchsetzen, dürften vielleicht auch bei der enzymatischen Lösung der Reservecellulose eine Rolle spielen. Über die Entstehungsgeschichte dieser Ablagerungen (welche optisch anisotrop sind) ist noch nichts bekannt, ebenso wissen wir nichts über plasmatische Organe, welche an der Bildung der Reservecellulose beteiligt wären.

Von Familien, bei welchen Reservecellulose als Vorratsstoff im Samen vorkommt, sind zu nennen die Gräser, Palmen, zahlreiche Liliaceen, Amaryllidaceen und Iridaceen; von Dicotyledonen manche Rubiaceen, Oleaceen, Loganiaceen, manche Convolvulaceen, die Hydrophyllaceen, Primulaceen, Myrsineen und manche Sapotaceen; manche Ranunculaceen, Saxifragaceen, Anonaceen, vielleicht auch Malvaceen; die Pittosporeen, Zygophyllaceen, Balsaminaceen, Tropaeolaceen, manche Myrtaceen und Papilionaceen, denen sich wohl noch viele andere Pflanzengruppen anreihen, wie denn PIROTTA und LONGO (8) Reservecellulose auch in den Samen von Cynomorium coccineum nachwiesen, SCHELLENBERG (9) bei Plantagaceen.

---

1) MALPIGHI, Opera Posthuma, Venetiis (1698), Folio, p. 72. — 2) TREVIRANUS, Physiologie, *2*, 589 (1838). — 3) H. v. MOHL, Histor. natur. palmarum § 136. — 4) J. SACHS, Botan. Ztg. (1862). — 5) A. B. FRANK, Jahrb. wiss. Botan., *5* (1866). GODFRIN, Ann. Sci. Nat. (6), *19*, 1. — 6) SCHLEIDEN, Wiegmanns Arch. (1838), *I*, 59; Meyens Jahresber. (1838), p. 20. TH. VOGEL u. SCHLEIDEN, Pogg. Ann., *46*, 327 (1839). — 7) R. REISS, Diss. (Erlangen 1889); Ber. Botan. Ges., *7*, 322 (1889); Ber. Chem. Ges., *22*, 609 (1889). GREEN, Phil. Tr. Roy. Soc., *178*, 38 (1887). H. F. BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. (1890), p. 458. — 8) R. PIROTTA u. B. LONGO, Botan. Zentr., *86*, 93 (1901). — 9) H. C. SCHELLENBERG, Ber. Botan. Ges., *22*, 9 (1904).

Auf Grund der Jodreaktion wollte Nägeli (1) von den „geschichteten Kohlenhydraten“, wie er sie nannte, 3 Stufen unterscheiden: das sich mit Jod bläuende Amyloid, das Mesamylin, welches eine gelb- bis braunrote Reaktion gibt, und das Dysamilin, welches sich goldgelb färbt. In neuerer Zeit hat sich Heinricher (2) und in chemischer Hinsicht Winterstein (3) mit dem Amyloid beschäftigt. Die Cellulosereaktion mit Jodschwefelsäure und mit Chlorzinkjodlösung ist bei Reservecellulose sehr häufig; deshalb wäre ihre tiefgreifende Verschiedenheit von der gewöhnlichen Cellulose durch die mikrochemische Untersuchung allein nie entdeckt worden. Ebenso ist die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak ein verbreiteter Charakter. Die erwähnten Kohlenhydrate von Schleimendospermen quellen stark in Wasser und färben sich mit den Cellulosereagentien gelb.

Die Chemie der Reservecellulose wurde vor allem durch das Studium der Hydratationsprodukte gefördert. Muntz (4) konnte zuerst aus vielen Pflanzensamen Galactose darstellen. Reiss (5) konstatierte, daß bei der Hydrolyse von Reservecellulosen eine bislang unbekannte Zuckerart entsteht (Seminose), welche sich alsbald aber mit der kurz vorher durch Fischer und Hirschberger (6) dargestellten d-Mannose identisch erwies. Späterhin haben E. Schulze und dessen Schüler (7) in einer langen Reihe umfassender Untersuchungen gezeigt, daß Galactose und Mannose sehr verbreitete Produkte bei der Hydrolyse der Reservecellulosen sind, und daß auch eine Pentose, die Arabinose, häufig unter den Abbauprodukten dieser Kohlenhydrate erscheint. Hingegen hat man die Xylose bisher nur aus den Zellwänden der Samen- und Fruchtschalen erhalten können. Schulze hob auch hervor, daß diese Zellhautkohlenhydrate relativ rasch durch Säure hydrolysiert werden, weswegen er dieselben chemisch als Hemicellulosen von der eigentlichen Cellulose abtrennte. Wahrscheinlich bilden Mannane und Galactane in den Reservecellulosen häufig Mischkohlenhydrate, Mannogalactane. Galactane fanden Schulze und seine Schüler sehr oft: Lupinus, Cicer, Soja, Pisum, Faba, Tropaeolum, Impatiens, Paeonia, Theobroma, Coffea, Cocos, Elaeis, Phoenix seien als Beispiele angeführt. Dazu kommen nach Schulze und Godet noch Amygdalus, Ricinus, Corylus, Cucurbita, Pinus, Helianthus und Juglans, deren Samen kleine Quantitäten von Galactose bei der Säurehydrolyse lieferten. Maxwell gibt von Phaseolus 5,36 % Galactan an und der Gehalt an N-freien unlöslichen Extraktivstoffen aus den mit verdünnter KOH und dann mit Diastase behandelten Samen stellte sich bei Pisum auf 20,02 %, bei Faba auf 14,41 %, Vicia sativa auf 15,16 % und Phaseolus vulgaris auf 8,2 %. In zahlreichen Fällen begleitet ein Mannan das Galactan oder ist mit demselben als Mischkohlenhydrat verbunden. So

1) C. von Nägeli, Stärkekörner (1858), p. 209. — 2) E. Heinricher, Flora (1888). p. 163, 179. — 3) Winterstein, Ztsch. physiol. Chem., *17*, 353 (1892); Ber. Chem. Ges., *25*, 1237 (1892). — 4) Muntz, Compt. rend., *94*, 454; *102*, 681 (1886). — 5) S. Anm. 7, p. 419. — 6) Fischer u. Hirschberger, Ber. Chem. Ges., *22*, 1155 (1889); *21*, 1805 (1888). — 7) E. Schulze u. Steiger, Ebenda, *20*, 290 (1887). Steiger, Ebenda, *19*, 827 (1886). Schulze, Ber. Botan. Ges., *7*, 355 (1889). Schulze u. Steiger, Landw. Versuchsstat., *36*, 391 (1889). Schulze, Steiger u. Maxwell, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 227 (1890); Ber. Chem. Ges., *23*, 2579 (1890). W. Maxwell, Amer. Chem. Journ., *12*, 51, 265 (1890). Schulze, Ber. Chem. Ges., *24*, 2277 (1891); Landw. Jahrb., *21*, 72 (1892); Landw. Versuchsstat., *41*, 207 (1892); Ztsch. physiol. Chem., *16*, 387 (1892); *19*, 38 (1893); Landw. Jahrb., *23*, 1 (1894); Chem.-Ztg., *17*, 1263 (1893). Ewell, Ber. Chem. Ges., *26*, 59 (1893). Schulze, Ber. Botan. Ges., *14*, 66 (1896). N. Castoro, Gaz. Chim. ital., *39*, I, 608 (1909). Schulze u. Godet, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 279 (1909). Galactanbestimmung: Miyake, Journ. Coll. Agr. Tohoku, *4*, 337 (1912).

ist es bei den Reservekohlenhydraten im Samen von Ceratonia, Medicago sativa und Trigonella Foenum graecum nach BOURQUELOT und HÉRISSEY (1), nach HÉRISSEY (2) auch bei Trifolium repens, bei Umbelliferenendospermen nach CHAMPENOIS (3), nach demselben Autor (4) auch bei Aucuba japonica, sodann bei Strychnosarten (5), bei Coffea (6) und besonders bei den harten Monocotyledonensamen, wie den Palmen, wo allgemein reichlich Mannan vorkommt, und bei Liliaceen, wo man es von Ruscus und Asparagus kennt (7). Vielleicht sind in Palmensamen, wie BOURQUELOT vermutet, eine Reihe von verschieden leicht hydrolysierbaren Mannanen vorhanden. BAKER und POPE fanden, daß in dem aus Phytelephassamen dargestellten Zuckergemisch etwa 5 % Fructose der Mannose beigemischt waren, was sie auf die Präexistenz eines Lävulomannans beziehen. Sonst ist allerdings, namentlich in den Arbeiten von SCHULZE nach Fructose stets vergebens gesucht worden. Nur CASTORO gab Fructose aus Cicer arietinum an und ist der Ansicht, daß ein Lävulan präformiert sei. Araban ist in recht ungleichen Mengen und nicht immer in den Reservecellulosen enthalten. Das Amyloid der Balsaminaceensamen liefert sehr reichlich neben Galactose Arabinose bei der Spaltung und keine Mannose (8). Auch manche Leguminosensamen führen reichlich Araban. So dürfte bei der gelben Lupine etwa $^1/_3$ der Hemicellulosen aus Araban bestehen, bei Lupinus angustifolius $^1/_7$ (SCHULZE). Kleinere Mengen Arabinose ließen sich nach SCHULZE und GODET auch aus Soja, Amygdalus und Ricinus gewinnen, nach CASTORO aus Cicer, während in einer größeren Zahl anderer Fälle danach vergeblich gesucht wurde. Araban ist auch im Kakao enthalten, und wahrscheinlich in Piper (9).

Die Reservecellulosen kennt man bisher nur als amorphe Präparate, deren gänzliche Reindarstellung noch aussteht. WINTERSTEIN gewann das Amyloid der Balsaminaceensamen durch Extraktion des entfetteten und mit Ammoniakwasser behandelten Samenpulvers durch ½%ige NaOH und Auskochen mit Wasser unter Druck. Die heiß kolierte Lösung wurde durch Alkohol gefällt. Der getrocknete Niederschlag gibt mit kochendem Wasser schleimige Lösungen, die blaue Jodreaktion zeigen und mit Neutralsalzen fällbar sind. Die Substanz ist rechtsdrehend; Diastase wirkt auf sie nicht ein.

Die bei der Hydrolyse der Reservecellulose entstehenden Zuckerarten sind zur Charakterisierung besonders wichtig. Mannose wird durch ihr schon in der Kälte schwer lösliches Phenylhydrazon erkannt. Mannose wird ferner durch Bleiessig auch in neutraler Lösung gefällt. Galactose besitzt ein Osazon von F 193° (Traubenzucker 205°), welches in eisessigsaurer Lösung optisch inaktiv ist. Die Schleimsäurebildung bei der Oxydation von Galactose mit Salpetersäure ist ebenfalls ein wichtiges Erkennungsmerkmal.

---

1) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *130*, 42 u. 731 (1900); Journ. Pharm. et Chim. (6), *9*, 104 u. 589 (1900). — 2) HÉRISSEY, Compt. rend., *130*, 1719 (1900). — 3) CHAMPENOIS, Journ. Pharm. et Chim. (6), *15*, 228 (1902). — 4) CHAMPENOIS, Compt. rend., *133*, 895 (1901). — 5) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Ebenda, *130*, 1411; *131*, 276 (1900). BAKER u. POPE, Proc. Chem. Soc., *16*, 72 (1900). — 6) SCHULZE, l. c. — 7) Palmen: BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *133*, 302 (1901). BAKER u. POPE, l. c. LIÉNARD, Journ. Pharm. et Chim. (6), *16*, 429 (1902); Compt. rend., *135*, 593 (1902). Ruscus: CASTORO, Ztsch. physiol. Chem., *49*, 96. DUBAT, Compt. rend., *133*, 942 (1901). Asparagus: PETERS, Arch. Pharm., *240*, 53 (1901). — 8) WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *17*, 353 (1892). — 9) Kakao: MAURENBRECHER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *39*, 3576 (1906). Piper: BÖDDENER u. TOLLENS, Journ. Landw., *58*, 229 (1910).

Elftes Kapitel: **Die Resorption von Zucker und Kohlenhydraten bei keimenden Samen.**

§ 1.

Resorption der einfachen und zusammengesetzten Zuckerarten.

Die Reservekohlenhydrate und zusammengesetzten Zucker der ruhenden Samen sind, wie aus den Darlegungen des vorigen Kapitels hervorgeht, fast ohne Ausnahme Hexosenderivate, und gehen bei der Keimung unter Mitwirkung von Enzymen offenbar zunächst in ihre Stammhexosen über. Doch kann man auch in jenen Fällen, wo bedeutende Mengen von Galactan und Mannan gespeichert sind, bei der Keimung nie etwas anderes als Glucose als Reaktionsprodukt nachweisen, so daß man annehmen muß, daß die Umlagerung der diesen Kohlenhydraten zugrunde liegenden Hexosen zu Glucose, die ja durch anderweitige chemische Erfahrung wohlbekannt ist, im Momente des Entstehens erfolgt.

Das Schicksal der Glucose ist im normalen Keimungsgange vor allem die Oxydation zu Kohlensäure und Wasser als Material der Sauerstoffatmung. Wie dieser Prozeß erfolgt, wissen wir nicht mit Bestimmtheit. Es wird auf diese Fragen bei der Behandlung der Sauerstoffresorption im zweiten Bande dieses Buches einzugehen sein.

Bei Sauerstoffmangel scheint der Traubenzucker auch bei den höheren Pflanzen allgemein einem ausgiebigen Zerfalle in Alkohol und CO_2 zu unterliegen. PASTEUR (1) äußerte sich schon 1876 bezüglich der Alkoholgärung: „La fermentation est un phénomène très général". Die ersten Beobachtungen über Alkoholbildung bei Phanerogamen unter Sauerstoffabschluß rühren von LECHARTIER und BELLAMY her (2), welche feststellten, daß Alkohol in Früchten, die im sauerstoffreien Raume aufbewahrt werden, auftritt. Daß bei solchen Früchten die Kohlensäureproduktion fortdauert, war bereits SAUSSURE und anderen älteren Forschern bekannt gewesen (3). Übrigens war auch die Alkoholbildung gelegentlich beobachtet worden, ohne daß man diese Erscheinung beachtenswert gefunden hätte. Erst PASTEUR (4) betonte 1872 nachdrücklich den Parallelismus dieser Erscheinung mit der Hefegärung und ihm schlossen sich auch LECHARTIER und BELLAMY (5) an, die im weiteren quantitative Bestimmungen von CO_2 und Alkohol bei Birnen, die monatelang unter Luftabschluß gehalten wurden, vornahmen. Die Gewichtsmengen von Alkohol und CO_2 erwiesen sich etwa gleich, so wie es die chemische Gleichung der Alkoholgärung verlangt. TRAUBE (6) stellte bei Weintrauben Alkoholbildung unter den gleichen Verhältnissen fest, selbst wenn dieselben stark verletzt waren; jedoch trat am ausgepreßten Safte diese Wirkung nicht ein. Bis in die neuere Zeit wurden diese Beobachtungen vermehrt und erweitert (7). Die Arbeiten von BREFELD,

---

1) L. PASTEUR, Études sur la bière (1876), p. 261. — 2) LECHARTIER u. BELLAMY, Compt. rend., *69*, 366 u. 466 (1869). — 3) ROLLO, Ann. de Chim., *25*, 42 (1798). SAUSSURE, Recherch. chim. (1804), p. 121. BÉRARD, Ann. de Chim. et Phys., *16*, 174 (1821). — 4) PASTEUR, Compt. rend., *75*, 1056 (1872); Ber. Chem. Ges., *5*, 880. — 5) LECHARTIER u. BELLAMY, Compt. rend., *75*, 1204 (1872); *79*, 949 u. 1006 (1874). — 6) M. TRAUBE, Ber. Chem. Ges., *7*, 872 (1874). — 7) LECHARTIER, BELLAMY u. GAYON, Compt. rend., *84*, Nr. 19 (1877). P. BERT u. REGNARD, Soc. Biol. (1885), p. 462.

MUNTZ, DE LUCA (1) zeigten besonders die allgemeine Verbreitung der anaeroben Alkoholbildung auch für Samen und in der Folge wurde durch die Studien von GODLEWSKI, NABOKICH, MAZÉ, STOKLASA, LUBIMENKO, IWANOFF u. a. (2) die weittragende Bedeutung der Alkoholbildung aus Zucker bei höheren Pflanzen nicht nur für die Samen, sondern für alle Organe der höheren Pflanzen dargelegt. Auch geht aus den Beobachtungen von BERTHELOT an Weizenkeimlingen und denjenigen von DEVAUX an Baumzweigen hervor, daß die Alkoholproduktion in geringerem Maße auch im aeroben Leben stattfindet und nicht streng an Luftabschluß gebunden ist (3). Insbesonders hat IWANOFF hervorgehoben, daß manche Samen, wie Erbsen, durch Sauerstoffzutritt geradezu in ihrer Alkoholgärung gefördert werden, während bei anderen Samen, wie Triticum, es nichts ausmachte, ob die Keimlinge sich im Vakuum befanden oder nicht. Es ist möglich, daß dort, wo nicht schon reichliche Vorräte an Gärungsenzym vorhanden sind, die Bildung des Enzyms durch vorherigen Luftzutritt gefördert wird.

GODLEWSKI, IWANOFF und andere Forscher haben nachgewiesen, daß im anaeroben Leben keimender Samen das Gewichtsverhältnis der ausgeschiedenen CO_2 und des gebildeten Alkohols ganz gut mit den theoretischen Werten der Gärungsgleichung übereinstimmen. Für keimende Erbsen fanden GODLEWSKI und POLSZENIUSZ auf 100 Teile ausgeschiedener CO_2 für Alkohol die Werte 133,8; 103,3; 109,3; 100,5; 102,5; 96,9; 100,7; 97,0, während der aus der Gärungsgleichung geforderte Wert 104,5 beträgt. Nicht alle Keimlinge zeigten gleich starke Zuckervergärung. Sie war bei Gerste viel schwächer als bei Pisum und Faba. Daß der gebildete Alkohol und die CO_2 dem Zucker entstammt, wurde besonders deutlich durch die Tatsache erwiesen, daß auch zugeführter Zucker glatt vergoren wird. Inbesondere sind die kohlenhydratarmen Lupinensamen hierzu sehr geeignet. Hier findet unter Ausnützung des zugeführten Zuckers sogar Keimung im sauerstoffreien Raume statt. Glucose schien rascher vergoren zu werden als Fructose. Daß bei der Hefegärung Acetaldehyd bei der anaeroben Zuckerverarbeitung durch höhere Pflanzen auftritt, hat KOSTYTSCHEW (4) für Populusblüten bewiesen. Um den Nachweis der Zymase in diesen Fällen haben sich vor allem PALLADIN und KOSTYTSCHEW, STOKLASA und IWANOFF Verdienste erworben (5). Besonders ist die von PALLADIN

---

1) O. BREFELD, Landw. Jahrb., *5*, 327 (1876). MUNTZ, Compt. rend., *86*, Nr. 1 (1878); Ann. de Chim. et Phys. (5), *13*, 543 (1878). DE LUCA, Ann. Sci. Nat. Bot., *6*, 286 (1878). — 2) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Anzeig. Akad. Krakau (Juli 1897); Akad. Krakau (1. April 1901 und 1. März 1904); Allgem. Brauer- und Hopfenztg., *44*, Nr. 199 (1904); Akad. Krakau (Oktober 1911). NABOKICH, Ber. Botan. Ges., *19*, 222 (1901); *21*, 467 (1903). MAZÉ, Compt. rend., *128*, 1608 (1899); Chem. Zentr. (1902), *II*, 459; Ann. Inst. Pasteur, *18*, 378 u. 535 (1904). STOKLASA, Ber. Botan. Ges., *22*, 460 (1904); Bull. Assoc. Chim. Sucr., *24*, 160 (1906); Chem.-Ztg., *31*, 1228 (1908); Ztsch. physiol. Chem., *50*, 303 (1907); *51*, 156 (1907); *62*, 47 (1909). JUNITZKY, Rev. gén. Botan., *19*, 208 (1907). LUBIMENKO, Compt. rend., *143*, 130 (1906). L. IWANOFF, Ber. Botan. Ges., *29*, 622 (1911); Biochem. Ztsch., *25*, 183. GOLA, Accad. Real Torino, *40* (1905). TAKAHASHI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *5*, 243 (1902); *6*, 439 (1905). — 3) BERTHELOT, Compt. rend, *128*, 1867 (1899). DEVAUX, Ebenda. CLAUDE BERNARD, zit. bei STOKLASA. GERBER, Ann. Sci. Nat. (8), *4*. — 4) KOSTYTSCHEW, HÜBBENET u. SCHELOUMOFF, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 105 (1913). — 5) PALLADIN u. KOSTYTSCHEW, Ber. Botan. Ges. (1906), p. 273; Ztsch. physiol. Chem., *48*, 214 (1906). STOKLASA, Hofmeisters Beitr., *3*, 460 (1902); Zentr. Physiol., *16*, 652 (1902); Ber. Chem. Ges., *36*, 622 u. 4058 (1903); Zentr. Bakt. II, *13*, 86 (1904). BLUMENTHAL, Dtsch. med. Wochschr., *51*, 961 (1903). IWANOFF, l. c.

eingeführte Methode, die Pflanzen unzerkleinert durch Gefrieren abzutöten und dann in Toluolatmosphäre aufzutauen und der Gärung zu überlassen, sehr geeignet um die Zymasewirkung festzustellen. Anders steht es mit der Behauptung von Stoklasa, daß gleichzeitig in den Geweben höherer Pflanzen ein Milchsäure bildendes Enzym tätig sei. Hier stehen die Bestätigungen noch aus, wenn sich auch die verschiedenfach gegen Stoklasa erhobenen Einwände, daß Mikrobenwirkungen im Spiele gewesen seien, wohl nicht aufrecht erhalten lassen.

Fettsamen produzieren im anaeroben Leben nur außerordentlich wenig CO_2, was auf die Bedeutung des Zuckers als Gärungsmaterial hinweist, welcher aber aus dem Fett nur bei Sauerstoffzutritt entstehen kann; Godlewski fand den Höhepunkt der Alkoholgärung bei Keimlingen meist am dritten Tage erreicht, worauf sich die Intensität des Prozesses 1 bis 2 Wochen lang auf dieser Höhe erhält und schließlich langsam abfällt. Bei höherer Temperatur wird das Maximum der Gärungskurve erhöht, dafür erfolgt aber der Abfall früher und vollständiger. Auch Chudjakow fand wesentlich dieselben Verhältnisse für die intramolekulare Atmung auf Kosten von Kohlenhydraten (**1**). Zu berücksichtigen ist, daß vielfach im Innern von Organen die Luft relativ sauerstoffarm ist, so daß daselbst die Alkoholgärung des Zuckers keine unwichtige Rolle spielen mag. Die Binnenluft der Zuckerrübe fand Heintz (**2**) sehr O-arm und reich an CO_2 und N. Bender bestimmte für die Binnenluft von Äpfeln die Zusammensetzung mit 40,2% CO_2, 0,43% O und 59,37% N und konnte auch im Destillate des Apfelsaftes Alkohol nachweisen (**3**). Nach Heintz enthält die Binnenluft der Zuckerrübe nur 0,06—2,10% O, 11,49—78,9% CO_2 und 21,04—86,98% N. Selbst die Binnenluft von Laubblättern ist nach Gréhoult und Peyrou (**4**) sauerstoffärmer als die Außenluft. Die Gewebe der Sumpfpflanzen bieten nach Gola gleichfalls Bedingungen, unter denen die Alkoholgärung des Zuckers als anaerobe Betriebskraft eine höhere Bedeutung besitzt. Godlewski sowie Nabokich (**5**) konnten zeigen, daß das Wachstum von Keimlingen tatsächlich innerhalb gewisser Grenzen durch die Zuckervergärung aufrechterhalten werden kann.

Die Wärmeentwicklung bei der Alkoholgärung keimender Samen ist nach den Untersuchungen von Eriksson (**6**) relativ sehr gering. Bei 125 ccm Material, welches aus verschiedenen Keimpflanzen, Blüten, Früchten bestand, ergab sich eine Temperaturerhöhung von 0,1—0,3° C.

Die älteren Angaben von de Luca über Wasserstoffentwicklung bei der anaeroben Mannitverarbeitung durch Mannit führende Früchte und Blätter konnten von Kostytschew (**7**) nicht bestätigt werden. Vielleicht waren Buttersäuregärungsmikroben die Ursache der Wasserstoffentwicklung gewesen.

Saccharose ist nicht nur in ruhenden Samen fast allgemein verbreitet, sondern wird auch in Keimlingen regelmäßig gefunden. Es macht den Eindruck, als ob wenigstens ein Teil des Rohrzuckers ein

---

1) N. v. Chudjakow, Landw. Jahrb., *23*, 332 (1894). Vgl. auch A. Amm, Ebenda, *25*, 1 (1894). — **2**) A. Heintz, Ber. Chem. Ges., *6*, 670 (1873). — **3**) Bender. Ebenda, *8*, 112 (1875). — **4**) N. Gréhoult u. Peyrou, Compt. rend., *100*, 1475 (1885); *101*, 1023 (1885). Auch Palladin, Botan. Zentr., *59*, 243 (1894). — **5**) Nabokich, Ber. Botan. Ges., *19*, 222 (1901). — **6**) J. Eriksson, Untersuch. botan. Inst. Tübingen, *1*, 105 (1881). — **7**) Kostytschew, Ber. Botan. Ges., *24*, 436 (1906).

Intermediärprodukt des Kohlenhydratstoffwechsels wäre. In gekeimter Gerste, wo KÜHNEMANN Saccharose neben reduzierendem Zucker zuerst nachwies(1), steigt nach den übereinstimmenden Befunden von KJELDAHL, O'SULLIVAN, LINDET, BROWN und MORRIS(2) im Fortgange des Keimungsprozesses die Saccharose bedeutend an. Schon während des Einweichens der Körner erfolgt nach PETIT die Vermehrung der Saccharose, während der Glucosegehalt annähernd gleich bleibt. Nach den Resultaten von BROWN und MORRIS, welche den Saccharosegehalt in Endosperm und Embryo getrennt bestimmten, wurde nach 24stündiger Quellung im Endosperm 0,3 %, im Keim 5,4 % Rohrzucker gefunden. Nach 10 Tagen enthielt das Endosperm 2,2 %, der Embryo 24,2 % Saccharose. Der Zuwachs betrifft also vorwiegend den Embryo. O'SULLIVAN fand in ungekeimter Gerste 0,8—1,6 %, in Malz 2,8—6 % Saccharose. KJELDAHL gab eine Totalvermehrung des Rohrzuckers von 1,5 bis 4,7 % an. Vermittels der Invertinreaktion wies GRÜSS mikrochemisch die Gegenwart der Saccharose im Scutellum und in der Aleuronschichte nach(3). Reduzierender Zucker fehlt darin. Sowohl BROWN und MORRIS, als auch GRÜSS konnten bei der Kultur isolierter Gerstenembryonen in Glucose und Maltose die Saccharosebildung sicher nachweisen. Daß bei der Saccharosebildung Oxydationsprozesse indirekt eingreifen, scheint aus den Ergebnissen von BOYSEN-JENSEN(4) hervorzugehen, welcher bei Gersten- und Erbsenkeimlingen in Wasserstoffatmosphäre ein Herabgehen der Saccharoseproduktion beobachtete, welche nach Zulassung von Sauerstoff wieder einer Steigerung Platz machte. Übrigens beeinträchtigte höhere Temperatur die Bildung von Rohrzucker ebenfalls. Auch im Saugorgan von Phoenix fand GRÜSS Saccharose. Ferner ist sie von WASHBURN und TOLLENS aus Mais dargestellt worden(5). Lupinus luteus enthält nach SCHULZE(6) im ungekeimten Samen überhaupt keine Saccharose, während sich aus 6tägigen Keimlingen nach dem Strontianverfahren pro 800 g Trockensubstanz 3 g reiner Rohrzucker herstellen ließ, offenbar nur ein Teil der vorhandenen Gesamtmenge.

Es wird nicht wunder nehmen, daß Invertin überall, wo Rohrzucker in Keimlingen vorkommt, gleichfalls vorgefunden worden ist. Doch weiß man über etwaige Beziehungen von Invertin zur Rohrzuckerbildung auch hier noch nichts. Im Gerstenmalz ist Invertin vielfach nachgewiesen worden (7), doch scheint das Ferment nicht sehr kräftig wirksam zu sein. LINTNER-Diastase enthält gleichfalls Invertin. In keimendem Weizen fand JOHANNSEN (8) Invertin. Der Sitz des Fermentes scheint der Embryo

---

1) G. KÜHNEMANN, Ber. Chem. Ges., *8*, 202 u. 387 (1875). — 2) KJELDAHL, Compt. rend. Labor. Carlsberg (1881). O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. (1886), p. 58. LINDET, Compt. rend., *117*, 668 (1893); *137*, 73 (1903). PETIT, Ebenda, *130*, 687 (1895). BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. (1890), p. 459. JALOWETZ, Chem. Zentr. (1895), *I*, 934. Nur Invertzucker fand in Malzkeimen YOSHIMURA, Biochem. Ztsch., *31*, 221 (1911). MARCACCI, Just Jahresber. (1889), *1*, 41. — 3) J. GRÜSS, Woch.schr. f. Brauerei (1897), Nr. 33; (1898) Nr. 7. — 4) P. BOYSEN-JENSEN, Biochem. Ztsch., *40*, 420 (1912); Biolog. Arbeiten, Warming zugeeignet, p. 139 (1911). — 5) WASHBURN u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *22*, 1047 (1889). — 6) E. SCHULZE, Ber. Botan. Ges., *7*, 280 (1889). — 7) BROWN u. HERON, Journ. Chem. Soc., *35*, 609 (1879). HOLDERER, Journ. Soc. Chem. Ind., *28*, 733 (1910). VANDEVELDE, Biochem. Ztsch., *28*, 131 (1910). KRÖBER, Ztsch. ges. Brauwes. (1895), p. 325 wollte die Existenz des Malzinvertins in Abrede stellen. — 8) W. JOHANNSEN, Just Jahresber. (1886), *I*, 134.

zu sein. GRÜSS (1) nimmt eine Invertinsekretion durch das Schildchen an, während KJELDAHL in der Keimwurzel das meiste Ferment konstatiert hatte. Weiter ist vom Crotonsamen Invertin angegeben, sowie von Cocos nucifera und Phoenix (2). Das Invertin der Dattel bietet während der Fruchtreife nach VINSON interessante Änderungen in seiner Löslichkeit. Während es unmöglich ist, aus unreifen Datteln Enzym durch Auslaugen mit Wasser in Lösung zu bringen, gelingt dies bei reifen Früchten ohne weiteres. Zeitlich fällt diese Änderung zusammen mit dem Verschwinden kolloider Gerbstoffmassen im Fruchtfleische. Doch dürfte ein ursächlicher Zusammenhang mit der Löslichkeit des Invertins nicht anzunehmen sein, da man durch Glycerin das Enzym aus dem Tannin-Invertin Niederschlage extrahieren kann, während dies bei den unreifen Früchten nicht gelingt. So muß ein Übergang von einem Endoenzym in ein Ektoenzym durch anderweitige Änderungen der Fermenteigenschaften angenommen werden.

Maltose ist als Endprodukt der Stärkehydrolyse natürlich äußerst verbreitet in keimenden Samen. Sie wird sodann aber durch Maltase in allen Fällen in Glucose übergeführt. Nachdem zuerst durch CUISINIER (3) die Maltase aus keimendem Mais bekannt gegeben worden war, sind solche Enzyme aus anderen Getreidearten, sowie überhaupt von Nährgeweben mit reichlichem Stärkegehalt vielfach angegeben worden. So kennt man eine Gerstenmaltase (4), nach BEIJERINCK (5) eine Maltase aus Reis, Hirse, Sorghum, Carex, Luzula und Sparganium, nach HUERRE eine wirksame Maltase aus Fagopyrum (6) und vielleicht kommt auch in dem fetthältigen Crotonsamen nach SCURTI und PARROZZANI eine Maltase vor. Die Maltase aus Mais hat nach HUERRE (7) bei den einzelnen Maisrassen ein verschiedenes Temperaturoptimum, indem bei einigen weißen Maissorten die Wirkung schon bei 0° beginnt, während gelbsamige Sorten erst von 20° an Maltasewirkung zeigen. Für die Maltase aus Gerste und aus Fagopyrum wird von den Autoren das gleiche Temperaturoptimum bei 55° angegeben. Fagopyrum enthält eine lösliche und eine unlösliche Form der Maltase.

Die von SCHULZE und FRANKFURT (8) aus jungen grünen Roggenpflanzen gewonnene Secalose (früher von den Entdeckern β-Lävulin genannt) schließt sich ihren Eigenschaften nach an die zusammengesetzten Zuckerarten an. Sie ist krystallisierbar, leicht löslich in Wasser, linksdrehend und gibt bei der Hydrolyse Fructose. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{16}H_{32}O_{16}$. Herkunft und Schicksal dieses Kohlenhydrates ist noch nicht bekannt.

§ 2.

Die Resorption von Stärke in keimenden Samen und die hierbei tätigen Enzyme.

Das Verschwinden der Stärke bei der Keimung von Samen und das Auftreten von Zucker an ihrer Stelle ist gewiß eine seit sehr langer Zeit und

---

1) GRÜSS, Woch.schr. f. Brauerei (1897), Nr. 26. — 2) Croton: SCURTI u. PARROZZANI, Gaz. chim. ital., *37*, I, 486 (1907). Cocos: KRUYFF, Bull. Dép. Agr. Ind. Néerland, *4* (1908). Phoenix: A. E. VINSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1005 (1908). — 3) CUISINIER, Chem. Zentr. (1886), p. 614. — 4) KRÖBER, Ztsch. ges. Brauwes. (1895), p. 325. LINTNER, Ebenda (1892). ISSAEW, Ebenda, *23*, 796 (1900). MARINO u. FIORENTINO, Gaz. chim. ital., *36*, II, 395 (1906). — 5) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. II, *1*, 329 (1895). — 6) R. HUERRE, Compt. rend., *148*, 1526 (1909). — 7) HUERRE, Ebenda, p. 300 u. 505; Thèse Paris (1910). — 8) E. SCHULZE u. S. FRANKFURT, Ber. Chem. Ges., *27*, 62, 3525 (1894).

allgemein bekannte Erscheinung; doch findet man in den ältesten Versuchen die Bestandteile der Samen vor und nach der Keimung zu bestimmen, z. B. bei PROUST (1) (1817) die Stärkehydrolyse noch nicht hinreichend berücksichtigt, und erst SAUSSURES Arbeiten (2) haben das Wechselverhältnis von Stärke und Zucker richtig dargestellt. DAVY (3) verglich die Verzuckerung der Stärke beim Keimen einem Gärungsprozeß, welcher sich nicht chemisch erklären ließe. Von Bedeutung war die Beobachtung KIRCHHOFFS (4) (1815), daß Stärke beim Stehen mit Weizenkleber bei 40° verzuckert wird. KIRCHHOFF faßte infolgedessen die Zuckerentstehung bei der Keimung als rein chemischen Prozeß auf. SAUSSURE (5) sah anfänglich ebenfalls den Kleber für die Ursache der Zuckerbildung beim Keimen an. Übrigens soll schon 1785 IRVINE (6) Vermehrung des Zuckers im Malz durch Hinzufügen von Mehl aus gekeimten Samen beobachtet haben. In das Jahr 1833 fällt die folgenreiche Entdeckung von PAYEN und PERSOZ (7), daß man das stärkeverzuckernde Agens aus dem Malzextrakte durch Lösen in Wasser und Alkoholfällung isolieren könne, und alsbald entdeckten die genannten Forscher ihre „Diastase“ auch in keimenden Kartoffeln, Ailanthuszweigen und anderen Objekten. Sie erkannten auch im wesentlichen die Lokalisation der Diastase, ihre allmähliche Vermehrung bei der Keimung und die wichtigsten Abbauprodukte der Stärke bei Einwirkung des Enzyms, sowie endlich die Unbeständigkeit des Fermentes bei höheren Temperaturen.

Quantitative Untersuchungen über den Fortgang der Stärkelösung im Verlaufe der Keimung liegen noch nicht zahlreich genug vor. Nach LINDET (8) sind bis zur Erreichung des in der Malzbereitung erwünschten Keimungsstadiums bei Gerste etwa 20% der vorhandenen Stärke hydrolysiert. G. ANDRÉ (9) fand bei Phaseolus multiflorus während der Keimung folgende Änderungen im Stärkegehalte:

26. Juni	1899	100	Samen	116,95 g	Trockengewicht,	62,07 g Stärke
3. Juli	1899	100	Pflänzchen	98,50 g	„	53,84 g „
5. „	1899	100	„	99,71 g	„	52,40 g „
8. „	1899	100	„	84,34 g	„	34,49 g „
11. „	1899	100	„	77,89 g	„	20,18 g „
15. „	1899	100	„	105,66 g	„	16,40 g „
19. „	1899	100	„	133,55 g	„	14,6[illegible] g „

Die Keimung fand in Erde bei Lichtzutritt statt.

Zweifellos ist Diastase bereits im ruhenden Samen in einer allerdings nicht zu großen Menge vorhanden und nach den zahlreichen Befunden von WORTMANN (10) muß man annehmen, daß nicht nur Stärkesamen, sondern auch Fettsamen schon im Ruhezustand diastatisches Enzym enthalten. Die amylolytische Wirkung ist jedoch bei Fettsamen geringer. WORTMANN wies Diastase nach bei Phaseolus, Pisum, Lens, Hordeum, Secale, Triticum, Avena, Zea,

---

1) PROUST, Ann. de Chim. et Phys. (2), *5*, 337 (1817). — 2) SAUSSURE, Pogg. Ann., *32*, 194 (1834). — 3) H. DAVY, Elemente d. Agrik.chem. (1814), p. 243. — 4) CONSTANTIN KIRCHHOFF, Schweigg. Journ., *14*, 389 (1815). — 5) SAUSSURE, Schweigg. Journ., *69*, 188 (1833). — 6) Zit. bei PAYEN u. PERSOZ, Ann. de Chim. et Phys. (2), *53*, 73 (1833). — 7) PAYEN u. PERSOZ, Ann. de Chim. et Phys. (2), *53*, 73 (1833); *56*, 337 (1834); *60*, 441 (1835); Schweigg. Journ., *68*, 177, 220 (1833), *69*, 36 (1833). A. LAMPADIUS, Journ. prakt. Chem., *2*, 457 (1834). — 8) L. LINDET, Compt. rend., *137*, 73 (1903). — 9) G. ANDRÉ, Ebenda, *130*, 728 (1900). — 10) WORTMANN, Botan. Ztg. (1890), p. 581.

Linum, Cucurbita und Ricinus; WILL und KRAUCH (1) bei Pinie, Kürbis, Gerste und Mais; BARANETZKY (2) in Pisum, Aesculus und Mirabilis; endlich BRASSE (3) bei Papaver, KRUYFF (4) in der Cocosmilch, SCURTI und PAROZZANI (5) bei Croton Tiglium. Die ruhenden Samen von Medicago sativa enthalten wohl Diastase und Emulsin, aber kein Invertin (6). STINGL und MORAWSKI fanden sehr wirksame Diastase in Sojabohne (7). Mehrfach wurden diastatisch wirksame Glycerinauszüge aus Samen gewonnen (8). Eine Reihe weiterer Arbeiten befassen sich speziell mit der Diastase in ruhenden Getreidekörnern (9), wo die Lokalisation näher erforscht worden ist. Für den ruhenden Maissamen gaben bereits WILL und KRAUCH an, daß das Endosperm bedeutend weniger Diastase enthält als der Embryo. Nach FORD und GUTHRIE wirkt aus dem ersteren wieder die periphere Schichte mit den Aleuronzellen am intensivsten. Verschiedene Angaben lassen ferner vermuten, daß die im ruhenden Samen vorhandene Diastase von der Keimungsdiastase in manchen Punkten abweicht. So ist nach LINTNER das Temperaturoptimum hier schon bei 45—50° gelegen, während Malzdiastase am besten bei 50—55° wirkt. Es wird sodann von der Samendiastase behauptet, daß sie wohl rasche Verflüssigung von Stärkekleister hervorrufe, die zuckerbildende Wirkung hingegen relativ gering sei.

Schon im Beginne der Quellung vermehrt sich die Diastase sehr merklich. EFFRONT sowie GLIMM (10) fanden bei der Verfolgung des Vorganges der Diastasebildung während des Keimungsprozesses, daß die zuckerbildende Wirkung kontinuierlich lange Zeit zunimmt und erst am 11. bis 22. Tage bei keimender Gerste das Maximum erreicht. Darauf erfolgt allmähliche Abnahme. Dabei zeigt sich nach EFFRONT deutlich, daß die zuckerbildende und verflüssigende Wirkung in ihrer Zunahme nicht ganz parallel gehen. Die letztere nimmt langsamer zu und verharrt noch auf ihrer Höhe, wenn die zuckerbildende Wirkung abzusinken beginnt. Nach HAYDUCK und WREDE (11) ist die diastatische Wirkung am größten, wenn die Blattkeime der Gerste etwa dreimal so lang sind wie die Frucht. KJELDAHL (12) gab für den Fortgang der Verzuckerungswirkung bei der Malzdiastasebildung folgende Zahlen, welche sich auf die erzielte Kupferreduktion durch gleiche Trockengewichte beziehen:

Direkt nach der Quellung	1 Tag alt	70
	2 Tage alt	73
	3 „ „	80
	4 „ „	105
(Keimung am lebhaftesten)	5 „ „	150
	6 „ „	190
	7 „ „	220
	8 „ „	226

1) WILL u. KRAUCH, Landw. Versuchsstat., *23*, 77 (1879). — 2) BARÁNETZKY, Stärke umbildende Fermente (1878). — 3) BRASSE, Compt. rend., *99*, 878 (1884). — 4) E. DE KRUYFF, Bull. Dép. Agr. Ind. Néerland., *4* (1908). — 5) SCURTI u. PARROZZANI, Gaz. chim. ital., *37*, I, 486 (1907). — 6) C. A. JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1730 (1912). — 7) STINGL u. MORAWSKI, Monatsh. Chem., *7*, 176 (1886). — 8) GORUP BESANEZ, Ber. Chem. Ges., *7*, 1478, 1875, 1510 (1874). VAN DER HARST, Biedermanns Zentr. (1878), p. 582. — 9) LINTNER u. ECKHARDT, Journ. prakt. Chem., *41*, 91 (1890). LINTNER, Ztsch. ges. Brauwes., *11*, 497 (1889). DETMER, Pflanzenphysiol. Untersuch. über Fermentbildung (1883). JOHANNSEN, Just Jahresber. (1886), *I*, 134. FORD u. GUTHRIE, Woch.schr. f. Brauerei, *25*, 164 (1908). EISENBERG, Flora, *97*, 347 (1907). Y. TANAKA, Journ. Coll. Eng. Tokyo, *4*, 39 (1908). — 10) EFFRONT, Compt. rend., *141*, 626 (1905). E. GLIMM, Ztsch. ges. Brauwes., *31*, 439 (1908). — 11) HAYDUCK u. WREDE, zit. bei MEYER, Stärkekörner (1895), p. 62. — 12) KJELDAHL, Compt. rend. Carlsberg (1879), p. 138.

Nach Verlauf einer Keimungswoche ist sowohl im Endosperm als im Embryo Diastase vorhanden, doch konstatierte schon KRAUCH, daß die Verzuckerungswirkung durch das Extrakt aus Maisembryonen bedeutend wirksamer ist als das Extrakt aus den Endospermen. Ältere und neuere Angaben haben erwiesen, daß das Scutellum der Gramineensamen die größte Tätigkeit bei der Ausbildung des stärkeverzuckernden Enzyms entfaltet (1). Im Endosperm entsteht sowohl in den inneren Zellen als in den peripheren Lagen Diastase, doch findet die weitaus stärkere Zunahme, wie HABERLANDT und TSCHIRCH (2) nachgewiesen haben, in der Aleuronzellschichte statt. In den Zahlen von GRÜSS tritt allerdings die Überlegenheit der Aleuronschicht nicht deutlich hervor. Er gibt als Werte für die Reduktionswirkung bei Scutellum 0,177, bei Aleuronschicht 0,09, bei Endosperm 0,084 an. Nach BROWN und MORRIS verhält sich die Reduktionswirkung der oberen und unteren Hälften von Hordeum sowie 0,610:1,715. Für die einzelnen Teile des Gerstenkorns wurden folgende Zahlen erhalten: aus 50 halben Endospermen:

die dem Embryo anliegende Schicht . .	9,7970 g CuO
die andere Hälfte.	3,5310 g „
50 Würzelchen	0,0681 g „
50 Plumulae	0,0456 g „
50 Schildchen	0,5469 g „
50 ganze Früchte	13,9886 g „
50 ungekeimte Früchte	2,4860 g „

LINZ, welcher unter MEYERS Leitung mit Hilfe eines modifizierten Kjeldahl-Verfahrens die Diastasebestimmung vornahm, fand bei Maissamen nach zweitägiger Quellung folgende Reduktionswerte:

Frischsubstanz:	1 g Embryo ohne Schildchen	5,9	Diastasewert
	1 g Schildchen . . . . ,	48,6	„
	1 g Endosperm	5,8	„
	1 g ganze Embryonen	41,2	„
9 Tage über Schwefelsäure getrocknete Substanz:			
	1 g Embryonen ohne Schildchen . .	24	„
	1 g Schildchen	128	„
	1 g Endosperm	9,6	„
	1 g ganze Embryonen	115,6	„
Bei 105° getrocknete Substanz:			
	1 g Embryonen ohne Schildchen . .	26	„
	1 g Schildchen	134	„
	1 g Endosperm	10,1	„

Die Schildchen enthalten demnach weitaus die relativ größte Diastasemenge.

Es ist allerdings bei solchen Vergleichen der diastatischen Kraft verschiedener Teile des Samens zu bedenken, daß durch die Reduktionsmethoden nur die Zuckerbildung zum Vergleiche herangezogen wird und die stärkeverflüssigende oder dextrinbildende Wirkung, die möglicherweise der Endospermdiastase und der Embryodiastase in verschiedenem Maße eigen ist,

---

1) TANGL, Sitz.ber. Wien. Ak., *92* (1885). BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc., *57*, 508 (1890). GRÜSS, Ber. Botan. Ges., *11*, 288 (1893); Landw. Jahrb. (1896). LINZ, Jahrb. wiss. Botan., *29*, 267 (1896). — 2) HABERLANDT, Ber. Botan. Ges., *8*, 40 (1890). TSCHIRCH, Angewandt. Pflanzenanat., p. 81, Fig.-Erklär. STOWARD, Ann. of Bot., *25*, 799 u. 1147 (1911).

gänzlich unbeachtet bleibt. Mit diesem Vorbehalte seien noch die anderen Zahlen von LINZ angeführt, welche sich auf den weiteren Fortgang der Diastasebildung beziehen.

Je 1 g von Material, 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, enthielt an Diastase:

	Embryo ohne Schildchen	Schildchen ohne Epithel	Schildchen	Epithel	Endosperm	Ganzer Embryo
2 Tage Quellung:	24	.	128	.	9,6	115,6
5 Tage Keimung: Wurzeln durchschnittlich 7 cm lang, Blätter 4 cm Vers. I		2080	.	1960	460	1175,3 (Blatt 264, Wurzel 304)
Vers. II	384	.	.	.	1040	Blatt 480, Wurzel 112
10 Tage Keimung: Wurzeln 14 cm, Blätter 7,5 cm lang	147	.	.	.	832	Blatt 176, Wurzel 32

Danach findet entschieden die stärkste Diastasezunahme im Schildchen und zwar besonders im Epithel desselben statt. REED (**1**) hat die histologischen Veränderungen im Zellinhalte des Scutellarepithels während der Enzymproduktion näher verfolgt.

Bei keimenden Pisumsamen beobachtet man die Lösung der Stärke zuerst in den peripheren Anteilen der Cotyledonen, was nachweislich auf einem größeren Gehalt von Diastase in diesen Gewebspartien beruht (**2**). GRÜSS(**3**) hat ferner die Verteilung der Diastase in den Cotyledonen und Keimpflanzen von Phaseolus untersucht.

Von Bedeutung für die Beurteilung des ganzen Ganges der Enzymbildung ist es, daß es sowohl gelingt, isolierte Embryonen auf Stärkebrei zu ernähren, als auch isolierte Endosperme zur Entleerung ihres Stärkevorrates zu bringen, wenn man sie nach dem Vorgange von PFEFFER und HANSTEEN **4**) auf Gipssäulchen befestigt, im Kontakt mit genügend großen Wassermengen hält, so daß der gebildete Zucker kontinuierlich abströmen kann. Manche Maissorten entleeren ihre Reservestoffe aus dem isolierten Endosperm ebenso vollständig als wenn sie mit dem Embryo in Verbindung wären. Bei anderen wird die Stärke nur teilweise gelöst. In der Literatur haben solche Erfahrungen zu ausgedehnten Diskussionen Anlaß gegeben, ob man das Endosperm als totes oder lebendes Gewebe betrachten solle. Auch DIANA BRUSCHI (**5**), welche sich mit diesen Fragen eingehend befaßte, macht einen physiologischen Unterschied zwischen jenen Endospermen,

---

1) H. S. REED, Ann. of Botan., *18*, 267 (1904). E. SARGANT u. A. ROBERTSON, Ebenda, *19*, 115 (1905). — **2**) W. R. JONES, The Plant World, *15*, 176 (1912). — **3**) J. GRÜSS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 424 (1896). VAN DER HARST, Biedermanns Zentr. (1878), p. 582. — **4**) PFEFFER, Ber. Kgl. sächs. Ges. (1893), p. 422. HANSTEEN, Flora, Erg.-Bd. (1894), p. 419. PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 1 (1897); Ber. Botan. Ges., *14*, 207 (1896). Die von GRÜSS und LINZ erhobenen Einwände sind von dem letzteren Autor näher diskutiert und widerlegt worden. — **5**) D. BRUSCHI, Rend. Acc. Linc. Roma, *15*, II, 384 u. 563 (1906); *16*, I, 785 (1907); Annali di Botan., *5*, 569 (1906); Ann. of Botan., *22*, 449 (1908).

welche sich so verhalten wie Mais, und jenen Fällen, in welchen, wie bei Ricinus, das Endosperm seine Reservestoffe nicht in das umgebende Wasser entleert, sondern selbständig weiterwächst. Fraglos ist das Endospermgewebe in beiden Fällen als lebendes Organ anzusehen und nur die Anpassung an eine bestimmte Lebensweise kann zu den erwähnten Differenzen im Verhalten Anlaß geben. Bei der Ernährung isolierter Embryonen durch Stärkebrei, Versuche, welche seit VAN TIEGHEM und BLOCISZEWSKI (1) durch BROWN und MORRIS, GRÜSS, LINZ, LEFÉVRE, LUBIMENKO und andere Forscher häufig angestellt worden sind (2), tritt wohl die Enzymsekretion durch das Schildchenepithel als hauptsächlich wirksamer Faktor in Erscheinung. Bei allen Samen gelingt jedoch dieser Versuch nicht. STINGL (3) suchte ferner den Einfluß fremder Endosperme auf die Ernährung von Grasembryonen sicherzustellen und es ergab sich, daß tatsächlich auch mit artfremden Endospermen die Ernährung der Embryonen gelingt, wenn auch nicht in allen Fällen so gut, wie mit dem arteigenen Nährgewebe.

Das Zymogen der Samenamylase ist noch sehr wenig untersucht. Die Beobachtung von REYCHLER (4), daß beim Behandeln von Weizenkleber mit verdünnter Säure wirksame Diastase entsteht, was REYCHLER irrigerweise als künstliche Diastasebildung bezeichnete, ist mehrfach bestätigt worden und solche Beobachtungen sind eigentlich bis auf KIRCHHOFFS Arbeiten zurückzuleiten. JEGOROW und LINTNER (5) vermuten, daß dem Kleber Proamylase anhaften dürfte. Daß zur Diastasebildung bei der Keimung Sauerstoffzutritt nötig ist, wird durch manche Beobachtungen gezeigt (6), doch bedarf dies einer wiederholten Untersuchung, da doch bei der anaeroben Atmung von Stärkesamen das Zuckermaterial der Alkoholgärung der Stärke entstammen muß und es nicht sicher ist, ob nur die bereits im ruhenden Samen vorhanden gewesene Diastase für die Verzuckerung verantwortlich zu machen ist. Übrigens wirken nach EISENBERG Wachstumshemmung resp. Beschleunigung, Temperatur usw. allgemein als Diastasebildung hemmende bzw. beschleunigende Faktoren.

Eine große physiologische Bedeutung hat die Frage nach dem Diffusionsvermögen der Diastase. Nach EFFRONT (7) hat es nicht den Anschein als ob Wanderungsvorgänge bei der Ausbreitung der Enzymwirkung wesentlich in Betracht kämen. Doch scheint nach verschiedenen Angaben Diastase nicht unbeträchtlich zu diffundieren. BROWN und MORRIS zeigten die Diffusion in Gelatine; KRABBE (8) wies nach, daß im Gegensatze zu früheren Angaben HIRSCHFELDS, deutliche Diffusion auch durch Pergamentpapier sowie durch Porzellanröhrchen stattfindet. Ferner gelingt es bei höherem Druck das Enzym durch Tonzellen oder Tannenholzzylinder hindurchzupressen (9). Doch stößt das Eindringen des Fermentes in feste Stärkekörner anscheinend oft auf große Schwierigkeiten, worauf die früher häufig vertretene Ansicht, daß unverkleisterte Stärkekörner überhaupt nicht angegriffen werden können, zurückzuführen ist. Allerdings kann es bei Kartoffel-

---

1) VAN TIEGHEM, Ann. Sci. Nat. (6), *4*, 183 (1876). TH. BLOCISZEWSKI, Landw. Jahrb. (1876), p. 145. — 2) Frühere Zitate und J. LEFÈVRE, Compt. rend., *147*, 935; *148*, 1533 (1909). LUBIMENKO, Ebenda (8. Okt 1906). ZALESKI u. TUTORSKI, Biochem. Ztsch., *43*, 7 (1912). — 3) G. STINGL, Flora, *97*, 308 (1907). — 4) A. REYCHLER, Ber. Chem. Ges., *22*, 414 (1889); Bull. Soc. Chim. (3), *1*, 286 (1889). — 5) JEGOROW, Koch Jahresber. (1893), p. 279. LINTNER u. ECKHARDT, Journ. prakt. Chem. (1890), p. 91. — 6) BARANETZKY, Stärke umbildende Fermente (1878), p. 19. DETMER, Botan. Ztg. (1883), p. 601; Just Jahresber. (1886), *I*, 74. EISENBERG, Flora, *97*, 347 (1907). — 7) J. EFFRONT, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *23*, 508 (1905). — 8) KRABBE, Jahrb. wiss. Botan., *21*, IV (1890). HIRSCHFELD, Pflüg. Arch., *39*, 513 (1886). — 9) KRABBE, l. c., GRÜSS, Ebenda, *26*, 384 (1896).

stärke monatelang dauern, ehe deutliche Lösungserscheinungen wahrnehmbar sind. Doch gelingt es nach A. MEYER immer und bei jeder Temperatur durch Malzdiastase Stärkekörner zu verändern. Gewiß kann Dichtigkeit der Struktur, insbesondere in den äußeren Schichten, und die durch mangelhafte Abfuhr der Lösungsprodukte bedingte Hemmung der Abfuhr der Hydratationsprodukte verzögernd eingreifen. Andererseits weiß man aber nicht, ob die Malzdiastase das geeignetste Enzym ist und ob nicht stärker verflüssigend wirkende Diastasepräparate viel schneller einwirken. STONE (1) hat gezeigt, daß verschiedene Stärkesorten sehr ungleich durch ein bestimmtes Diastasepräparat attackiert werden und auch für die Pankreasamylase des Tierkörpers ist es bekannt, daß Hafer- und Reisstärke leichter angegriffen werden als andere Amylumkörner (2). Die bekannten Miniergänge und andere Korrosionserscheinungen, die bei diastatischer Stärkelösung zu beobachten sind, müssen wohl durch strukturelle Momente, wie capillare Risse, bedingt sein. Der Versuch von GRÜSS (3) aus der Verteilung der Oxydasereaktion mit Guajac-H_2O_2 auf ein Nichteindringen der Diastase in Amylumkörner zu schließen, berücksichtigt nicht, daß die Oxydase und Diastase nicht in gleichem Maße diffundieren müssen. Der erwähnte Forscher schreibt allerdings die Guajac-Reaktion der Diastase direkt zu.

Die Diffusionsverhältnisse führen uns zur Betrachtung der Adsorptionen bei Diastase. Dieselben sind manchmal sehr beträchtlich und können bei Gegenwart von Organpulvern, wie STARKENSTEIN (4) gezeigt hat, empfindlich in die Wagschale fallen. Daß Stärke als Adsorbens wirkt, hat BANG (5) gezeigt, doch fehlen auf botanischem Gebiete Untersuchungen über diese fundamentale Frage noch ganz. Kohle, weniger Kaolin adsorbieren deutlich. Die durch Kohle adsorbierte Diastase wird schon nach kurzer Zeit weniger wirksam und verliert schließlich ihre Aktivität irreversibel und völlig.

Die Kataphorese zeigt Diastase als ein amphoteres Kolloid (6), welches je nach der Reaktion der Lösung anodisch oder kathodisch wandert. BIERRY (7) hatte allerdings behauptet, daß Diastase im Gegensatze zu anderen Enzymen sich elektropositiv verhalte. Diastaselösungen verlieren relativ rasch offenbar infolge (mikrobischer ?) Zersetzung ihre Wirksamkeit. Doch hat man andererseits in 50 Jahre alten Getreidekörnern die Diastase noch aktiv gefunden (8). Nach MAQUENNE soll die Wirksamkeit eines schnell auf kaltem Wege hergestellten Malzextraktes beim Stehen zunehmen, wobei möglicherweise Proteolyse, Wegfall von Hemmungen oder Entstehen von aktivierenden Stoffen im Spiele ist (9).

Darstellung und chemische Eigenschaften der Amylase. Seit den Arbeiten von PAYEN und PERSOZ waren die Fortschritte auf diesem Gebiete bis in die neuere Zeit nur sehr gering. MULDER (10) wollte allen Eiweißstoffen eine diastatische Wirkung zuschreiben, und noch GORUP BESANEZ (11) schrieb die proteolytische und amylolytische Wirkung demselben Enzym zu. Dieser Forscher bediente sich zur Darstellung der

---

1) W. E. STONE, U. S. Dept. of Agric. (1896), Bull. No. 34. — 2) S. LANG, Ztsch. exp. Pathol., *8*, 279 (1910). NAGAO, Ebenda, *9*, 227 (1911). — 3) GRÜSS, Fünfstücks Beitr. wiss. Botan., *1*, 295 (1895). — 4) STARKENSTEIN, Biochem Ztsch., *24*, 191 (1910). — 5) IV. BANG, Ebenda, *32*, 417 (1911). — 6) L. MICHAELIS, Ebenda, *17*, 231 (1909). — 7) BIERRY, HENRY u. SCHAEFFER, Soc. Biol., *63*, 226 (1907). — 8) BROCQ-ROUSSEU u. GAIN, Compt. rend., *148*, 359 (1909). — 9) MAQUENNE u. ROUX, Ebenda, *142*, 1387 (1906). — 10) MULDER, Chem. d. Bieres (1858). Historisches bei FUHRER, Die Diastase (1870). DUBRUNFAUT, Ztsch. ges. Brauwes. (1880), p. 90. — 11) GORUP BESANEZ, Ber. Chem. Ges. (1874), p. 1478; (1875) p. 1510. Methode von WITTICH, Pflüg. Arch., *2*, 193; *3*, 339.

WITTICHschen Glycerinextraktionsmethode. BARANETZKY wieder begnügte sich bei seinen Untersuchungen mit der rohen Alkoholfällung. Nach zahlreichen späteren Versuchen zu reineren und wirksamen Fermentpräparaten zu kommen (1), hat erst 1886 LINTNER (2) ein gutes, seither viel benütztes Rezept zur Bereitung einer Rohdiastase aus Malz gegeben. Hierzu wird 1 Teil Gerstengrünmalz oder abgesiebtes Luftmalz 24 Stunden oder länger mit 2—4 Teilen 20%igem Alkohol (um Milchsäuregärung zu verhindern) digeriert, das Extrakt abgesaugt, und mit 2, höchstens 2½ Volumina absoluten Alkohols gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, unter absolutem Alkohol zerrieben, abfiltriert, unter Äther zerrieben, abgesaugt und endlich über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. 1 g LINTNER-Diastase wirkt so stark wie 50 g Malz. Eine Bleiessigbehandlung, wie sie LOEW empfahl, bewirkt schwächere Leistung der Präparate. Durch Dialyse konnte LINTNER den Aschengehalt auf 5% herabdrücken. Das LINTNERsche Präparat enthält noch Invertin und gibt die Guajac-H_2O_2-Probe. Es gelingen sämtliche Eiweißreaktionen damit. Die Elementaranalyse ergab 44,33% C, 6,98% H, 8,92% N, 1,07% S und 32,91% O. LINTNER hat auch die Irrtümlichkeit der von COHNHEIM und HIRSCHFELD geäußerten Ansicht, daß die Diastase ein gummiartiger Stoff sei, bewiesen (2). Von den neueren Untersuchern der Diastase halten die meisten das Enzym für einen Eiweißstoff: JEGOROW für ein Nuclein (3), OSBORNE (4), der die Malzdiastase durch Aussalzen mit Ammonsulfat reinigte, findet, daß Ähnlichkeiten mit albuminartigen Eiweißstoffen aus Getreide (Leucosin) bestehen und meint, daß es sich möglicherweise um ein Gemenge von Albumin und Proteose handelt. Auch die Diastase von WROBLEWSKI (5) hatte proteosenähnliche Eigenschaften und einen N-Gehalt von 16,53%. Der letztgenannte Forscher suchte eine Trennung der Diastase von den begleitenden Kohlenhydraten (Araban) zu erreichen, was früher nicht geschehen war. Nach OSBORNE und CAMPBELL nimmt die Wirkung der Präparate mit fortgesetzter Reinigung stark ab. Die letzten Arbeiten über Malzdiastase von FRÄNKEL und HAMBURG (6) sowie von PRIBRAM (7) suchten die begleitenden kohlenhydratartigen Stoffe durch Vergären mit Hefe zu entfernen und bedienten sich ausgiebig der Hilfsmittel der Dialyse und Filtration. PRIBRAMS Präparat enthielt schließlich noch einen polypeptidartigen Stoff und einen reduzierenden kohlenhydratartigen Körper. Weniger rein scheint das Präparat von Pankreasdiastase gewesen zu sein, welches SHERMAN und SCHLESINGER gewannen, da es von Maltase und Protease nicht frei war (8). Die meisten Diastasepräparate geben deutlich die Peroxydasenreaktion mit Guajacwasserstoffperoxyd. Man kann aber, ohne die amylolytische Wirkung aufzuheben, diese anhaftende Peroxydase zerstören, indem man bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt oder mit verdünnter H_2SO_4 behandelt, wie JACOBSON

---

1) ZULKOWSKI u. KÖNIG, Wien. Ak., *71*, II, 453 (1875). KRAUCH, Landw. Versuchsstat., *23*, 83 (1879). DUQUESNEL, Bull. de Thérap., *87*, 20. MUSCULUS, Bull. Soc. Chim., *22*, 26 (1874). O. LOEW, Pflüg. Arch., *27*, 203 (1882). WILSON, Chem. Zentr. (1891), *I*, 33. — 2) LINTNER, Pflüg. Arch., *40*, 311. COHNHEIM, Virchows Arch., *28*, 241 (1863). HIRSCHFELD, Pflüg. Arch., *39*, 513 (1886). — 3) JEGOROFF, Chem. Zentr. (1894), *II*, 868; Ber. Chem. Ges., *26*, 386 (1894). — 4) TH. B. OSBORNE, Journ. Amer. Chem. Soc., *17*, Nr. 8 (1895); Chem. Zentr. (1895), *II*, 571. OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *18*, 536 (1896); Ber. Chem. Ges., *31*, 254 (1898). — 5) WROBLEWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *24*, 173 (1898); Ber. Chem. Ges., *30*, 2289 (1897); *31*, 1127 (1898). — 6) S. FRÄNKEL u. HAMBURG, Hofmeisters Beitr., *8*, 389 (1906). — 7) E. PRIBRAM, Biochem. Ztsch., *44*, 293 (1912). — 8) SHERMAN u. SCHLESINGER, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1195 (1911); *34*, 1104 (1912).

sowie NASSE und FRAMM gezeigt haben (1). GRÜSS (2) hält allerdings noch an der Annahme fest, daß die Guajacreaktion eine manchen Diastasen eigentümliche Reaktion sei. Nach PANZER (3) bindet gereinigte Malzdiastase viel HCl-Gas und läßt sich im Vakuum davon wieder trennen. Die HCl-Verbindung, deren Natur unbekannt ist, ist unwirksam; nach Trennung des HCl soll das Ferment wieder wirksam werden.

Messung der amylolytischen Wirksamkeit. Hierbei ist in den meisten Fällen ausschließlich die verzuckernde Kraft der Diastasepräparate berücksichtigt. KJELDAHL (4) fand zuerst, daß verschiedene Mengen desselben Malzextraktes bei gleicher Temperatur und gleichlanger Einwirkung auf eine bestimmte Stärkelösung proportional der angewendeten Menge Malzextrakt Zucker bilden, vorausgesetzt, daß das Reduktionsvermögen von 100 g nicht größer ist als das Reduktionsvermögen von 30% Glucose oder 45% Maltose. Statt des von KJELDAHL verwendeten Stärkekleisters wendet man besser Lintnerstärke an. BROWN und MORRIS ließen das Enzym bei 30° auf 2% Lintnerstärke durch 48 Stunden unter Chloroformzusatz einwirken. MEYER und LINZ arbeiteten bei 60° Thermostatentemperatur. Die Stärkelösung wurde bereitet, indem 2 g Lintnerstärke mit 10 ccm Wasser 5 Minuten lang angerührt wurden und dann 90 ccm kochendes Wasser hinzukam, mit welchem die Probe 2 Minuten lang in vollem Kochen erhalten wurde. Je 50 oder 100 ccm wurden zu einer Probe genommen. Nach LINZ erlischt die Proportionalität schon bei einer Reduktionskraft gleich 10% Glucose. Nach 24stündigem Stehen unter Toluolzusatz wurde das Enzym durch Aufkochen zerstört und die Zuckerbestimmung vorgenommen. Bei LINZ findet man eine ausführliche Tabelle zur Feststellung der relativen Diastasemengen. Das von LINTNER angegebene Verfahren ist weniger zu empfehlen. SYKES und MITCHELL haben die Verfahren von KJELDAHL und LINTNER kombiniert (5). Oberhalb 65° gilt nach WIRTH das Proportionalitätsgesetz nicht mehr (6). Man hat endlich sorgfältig die Gegenwart aktivierender Stoffe bei solchen Versuchen zu beachten (7).

Die Viscositätsabnahme von Stärkelösungen ist bisher sehr wenig zur Kontrolle der amylolytischen Wirksamkeit von Diastasepräparaten benützt worden. Methodische Angaben findet man in den Arbeiten von FERNBACH und WOLFF sowie von CHRZASZCZ (8). Das Enzym macht man vorteilhaft durch Zufügen von Alkali unwirksam, wobei die Menge desselben nur so groß sein darf, daß die Maltose nicht verändert wird. Die Viscosität nimmt sehr schnell bis zum Endwert ab, wobei man sehen kann, daß sie in den allerersten Stadien schneller absinkt als der Zuckergehalt zunimmt. CHRZASZCZ empfiehlt bei höheren Temperaturen (60—65°) zu

---

1) JACOBSON, Ztsch. physiol. Chem., *16*, 340 (1892). O. NASSE u. FRAMM, Pflüg. Arch., *63*, 203 (1896). — 2) J. GRÜSS, Biologie u. Kapillaranalyse der Enzyme (Berlin 1912). — 3) TH. PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *82*, 276 (1912). Jodeinwirkung: BURACZEWSKI u. KRAÚZE, Anzeig. Akad. Krakau (1911), A, 369. — 4) KJELDAHL, Resumé Compt. rend. trav. Labor. Carlsberg (1879). FORD, Journ. Chem. Soc., *85*, 980 (1904). BAKER u. HULTON, Journ. Soc. Chem. Ind., *27*, 368 (1908). — 5) SYKES u. MITCHELL, Chem. Zentr. (1896), *II*, 108. H. SEYFFERT, Ebenda (1898), *II*, 73 u. 1225. A. LING, Ebenda (1896), *II*, 642. — 6) CHR. WIRTH, Ztsch. ges. Brauwes., *31*, 421 (1908). — 7) EFFRONT, Koch Jahresber. (1893), p. 281. MOHR, Woch.schr. f. Brauerei, *19*, 313 (1902). Zur Kjeldahlmethode ferner: EGLOFFSTEIN, Chem. Zentr. (1903), *II*, 153. H. T. BROWN, Ztsch. Spiritusindustr., *30*, 355 (1907). SHERMAN, KENDALL u. CLARK, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 1073 (1910). — 8) A. FERNBACH u. J. WOLFF, Compt. rend., *145*, 261 (1907). T. CHRZASZCZ u. PIEROZEK, Ztsch. Spiritusindustr., *33*, 66 (1910). LINTNER u. SOLLIED, Ztsch. ges. Brauwes., *26*, 329 (1903).

arbeiten. Der Endwert der Viscositätsabnahme und der Verzuckerung wird in sehr verschiedenen Zeiten erhalten. In neuerer Zeit hat man schließlich auch mit Erfolg die Jodstärkereaktion zur Messung der amylolytischen Wirkung verwendet. Dabei ist wohl zu beachten, daß das Verschwinden der Jodreaktion durchaus nicht streng der Zuckerbildung parallel geht. WOHLGEMUTH hat ein expeditives Verfahren ausgearbeitet, welches gegenwärtig in physiologischen Laboratorien viel gebraucht wird (**1**). Man beschickt eine Anzahl von Reagensröhrchen mit einer bestimmten Menge 1%iger Stärkelösung und verschiedenen Mengen der enzymhaltigen Lösung, und stellt die Proben in Eiswasser. Sodann werden die Proben gleichzeitig auf 40° erwärmt, bleiben 30—60 Minuten bei dieser Temperatur stehen, worauf man die Reaktion durch Einstellen in Eiswasser unterbricht. Nun prüft man mit je 1 Tropfen 0,1norm. Jodjodkalium auf Stärke und nimmt jene Probe als Grenzwert, in der die blaue Farbe eben verschwunden ist. Dabei ist auf Anwesenheit von Adsorbentien und aktivierenden Stoffen die Aufmerksamkeit zu lenken.

Unter Benützung solcher Methoden kann man bei Beobachtung angemessener Vorsicht in der Beurteilung die diastatische Wirksamkeit verschiedener Samen vergleichen. Nach WINDISCH ist besonders Roggen sehr diastasereich, weniger Weizen und Fagopyrum, noch weniger Gerste, Hafer, Mais und Reis, am wenigsten Ferment enthält die Kartoffelknolle (**2**).

Temperatureinfluß. Wie bei den meisten Fermenten, ist auch bei der Diastase schon bei niederen Temperaturen eine schwache Wirkung vorhanden. Nach KRABBE (**3**) wirkt Diastase noch deutlich bei — 3° auf Kleister. Abkühlung auf — 15° schädigte das Enzym nicht. Mit steigender Temperatur nimmt die amylolytische Wirkung bis zu einem Optimum zu und sinkt dann rasch bis zur Vernichtungstemperatur. Die Autoren stimmen überein in der Angabe, daß dieses Maximum zwischen 60—70° liegt (**4**). Nach KJELDAHL nimmt die zuckerbildende Wirkung trotz der zunehmenden Zerstörung des Enzyms stetig bis 63° zu. 8 ccm vorher nicht erhitzten Malzextraktes wirkten 15 Minuten lang auf reinen Kleister aus 10 g Stärke und 200 g Wasser bei verschiedener Temperatur mit folgendem Ergebnisse ein:

Temp.		Temp.	
19°	17,3 mg Cu	67°	34 mg Cu
35°	30,5 mg Cu	69°	29 mg Cu
54°	41,3 mg Cu	71°	18 mg Cu
63°	42,0 mg Cu	77°	8 mg Cu
64°	40,0 mg Cu	86°	0 mg Cu

DAVIS und LING fanden das Maximum erst bei 68—70°. Doch hat man zu berücksichtigen, daß zahlreiche Faktoren die Hitzeresistenz der Diastase stark beeinflussen. So wirkt Maltose als kräftiger Schutz (**5**) und nach FERNBACH ist der Neutralitätsgrad von Bedeutung, indem bei Phenol-

---

1) J. WOHLGEMUTH, Biochem. Ztsch., *9*, 1 (1908). SCHIROKAUER u. WILENKO, Ebenda, *33*, 275 (1911). LEVATT, Journ. of Physiol., *44*, 220 (1912). Frühere Lit.: A. KLEEMANN, Landw. Versuchsstat., *63*, 93 (1905). DUNSTAN u. DIMMOCK, DIETERICH, Helfenberger Ann. (1888), p. 17. DAVOLL, Chem. Zentr. (1898), *II*, 135. WOHLGEMUTH, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *6*, 231 (1912). — **2**) K. WINDISCH u. JETTER, Ztsch. Spiritusindustr., *30*, 541 (1907). Differenzen bei Gerstensorten: ELLRODT, Woch.schr. f. Brauerei, *23*, 423 (1906). — **3**) KRABBE, Jahrb. wiss. Botan., *21*, IV, 61 (1890). — **4**) KJELDAHL, l. c. DAVIS u. LING, Journ. Chem. Soc., *85*, 16 (1904). KLEMPIN, Zentr. Physiol. (1908), p. 326. — **5**) H. VAN LAER, Bull. Soc. Chim. Belge, *26*, 18 (1912).

phthaleinneutralität die Hitzeresistenz bedeutender ist als bei Methylorangeneutralität (1). Erwärmen auf 55° aktiviert Malzextrakt wohl infolge solcher Nebenwirkungen merklich (2). Daß die Diastase auch bei inframaximalen Temperaturen einem langsamen Zerfallsprozeß durch Einflüsse des Reaktionsmediums unterworfen ist, wurde mehrfach sichergestellt (3) und man kann ungezwungen das Zustandekommen des Temperaturoptimums durch Superposition der Kurve des Enzymzerfalls und der Temperaturreaktionsbeschleunigung deuten. KJELDAHL hat ferner den schädigenden Einfluß einer Vorwärmung für Malzdiastase festgestellt, wie aus den nachstehenden Zahlen hervorgeht:

Malzdiastase vorher erwärmt auf 73° durch 6 Min. gab $(R)_d$ = 11,6
„ „ „ „ 73° „ 15 „ „ „ = 8,9
„ „ „ „ 65° „ 6 „ „ „ = 24,9
„ „ „ „ 65° „ 18 „ „ „ = 15,2
„ „ „ „ 55° „ 5 „ „ „ = 42,0
„ „ „ „ 55° „ 15 „ „ „ = 42,0

Die größte Ausbeute an Zucker erhält man nach LINTNER (4), wenn man bei einer Temperatur von 50° arbeitet. Dabei ist natürlich auch hier die Schutzwirkung durch Stärkekleister und durch Maltose zu berücksichtigen, die so weit geht, daß nach LINTNER (5) reine Diastaselösungen doppelt so schnell zerstört werden, als sie in Gegenwart von Stärkekleister zerfallen. Nach PETZOLDT kann man bei 49° durch kleine Maltosezusätze die Schädigung ganz eliminieren (6).

Eine Reihe von Beobachtungen erstreckt sich auf die relative Beeinflussung der Stärkeverflüssigung und Verzuckerung durch Vorwärmen der Diastase. Solche Angaben stammen aus früherer Zeit von SCHWARZER; BOURQUELOT (7) fand später, daß Diastase nach 12stündigem Vorwärmen auf 68° weniger Reduktion erzeugt als normal. Auch nach MORITZ und GLENDINNING scheint es, als ob bei dieser Einbuße an Wirksamkeit mehr die Verzuckerung des Dextrins als die Dextrinbildung durch die Amylase betroffen wäre. Einschlägige Beobachtungen sammelten auch LING und DAVIS (8).

Konzentrierte Fermentlösungen sind übrigens recht hitzeresistent. KLEMPIN fand Haferdiastase noch bei 90° wirksam und nach HUEPPE (9) soll selbst 100° ohne völlige Vernichtung einige Zeit vertragen werden. Trockene Diastase kann man bis 150° unbeschadet erhitzen und die Wirksamkeit wird erst bei 158° vernichtet.

Die Schädigung von Diastaselösungen durch intensives Licht, besonders durch Ultraviolett, ist von mehreren Autoren sichergestellt worden und GREEN (10) sowie LINZ haben solche Einwirkungen außer Zweifel gestellt. Es scheinen nicht alle Fermentpräparate gleich widerstandsfähig

---

1) FERNBACH u. SCHOEN, Compt. rend., *151*, 894 (1910). — 2) VANDEVELDE, Bull. Soc. Chim. Belge, *24*, 198 (1910). — 3) A. MAYER, Lehre v. d. chem. Fermenten (1882), p. 38. GUÉRIN-VARRY, Ann. de Chim. et Phys. (2), *60*, 32 (1835). — 4) LINTNER. Journ. prakt. Chem., *36*, 481 (1887). BOURQUELOT, Compt. rend., *104*, 177 (1887). — 5) LINTNER, l. c. — 6) H. PETZOLDT, Chem. Zentr. (1890), *I*, 886. MORITZ u. GLENDINNING, Journ. Chem. Soc. (1892), *1*, 689. LINTNER, Koch Jahresber. (1892), p. 254. WINDISCH, Woch.schr. f. Brauerei (1892), p. 537. — 7) BOURQUELOT, Ann. Inst. Pasteur, *1*, 337 (1887); Compt. rend., *104*, 576 (1887). SCHWARZER, Journ. prakt. Chem., *1*, 212 (1870). — 8) LING u. DAVIS, Chem. Zentr. (1902), *II*, 1223. — 9) F. HUEPPE, Just Jahresber. (1881). — 10) J. R. GREEN, Ann. of Botan., *8*, 370 (1894); Phil. Trans., *188*, 167 (1897). LINZ, l. c.

zu sein. Mit dem Einflusse elektrischer Ströme auf die Amylolyse beschäftigte sich LEBEDEW (1) eingehend. Schwache Wechselströme beeinflussen die Stärkehydrolyse günstig, während stärkere Ströme bald eine Art Ermüdung des Prozesses hervorrufen.

Für tierische Diastasen ist durch BIERRY, PRETI, KENDALL und SHERMAN (2) und andere Forscher zur Genüge erwiesen worden, daß man diese Fermente durch sorgfältiges Ausdialysieren ganz inaktiv machen kann. Zusatz von NaCl stellt die Wirksamkeit sofort wieder her. Bei der Malzdiastase ist hingegen Dialyse den genannten Autoren zufolge ohne diesen Effekt. Das Ferment benötigt Elektrolytgegenwart zu seiner Tätigkeit anscheinend nicht. Worauf diese Differenzen beruhen, läßt sich zurzeit nicht angeben. Doch scheinen sie auf eine substanzielle Verschiedenheit der Fermente zurückzuführen zu sein.

Nach LISBONNE und VULQUIN (3) hingegen kann man selbst Malzdiastase inaktivieren, wenn man die Elektrolyte in möglichst weitgehendem Maße entfernt. Dies gelingt durch elektrische Dialyse viel vollkommener als durch gewöhnliches Ausdialysieren. Das Enzym wurde an der Anode inaktiv und konnte durch Salzzusatz nicht mehr reaktiviert werden, während es an der Kathode inaktiv geworden reaktivierbar war.

Anders zu beurteilen ist die Wirkung größerer Neutralsalzmengen, welche in verschiedenen Fällen entweder in förderndem oder in hemmendem Sinne sich äußern kann. Die besten Versuche liegen zurzeit auf tierphysiologischem Gebiete, wo WOHLGEMUTH (4) gezeigt hat, daß Speicheldiastase durch Cl′-Ionen sowie durch NO_3 und Chlorat gefördert, durch PO_4, Oxalat, Acetat hingegen gehemmt wird. Für Pflanzendiastasen sind die Resultate auf diesem Gebiete, wo zuletzt GERBER (5) eingehend gearbeitet hat, noch weit weniger übersichtlich. Die begünstigende Wirkung von Chloriden ist zwar auch hier seit DETMER durch EFFRONT, COLE und andere Forscher angegeben worden (6), doch soll nach LINTNER (7) eine Wirkung kleiner Mengen von $CaCl_2$, NaCl und KCl auf Malzdiastase nicht vorhanden sein, und EFFRONT meint, daß ganz reines NaCl die fördernde Wirkung von Handelskochsalz nicht zeigt. COLE fand Begünstigung auch durch Sulfat und abnehmend durch Bromid, Jodid und Nitrat. EFFRONT gab Förderung durch Ammonium- und Calciumphosphat an, sowie durch Gips und Aluminiumsalze. Nach FERNBACH soll die diastatische Verflüssigung der Stärke durch Baryumchlorid gefördert, aber durch Magnesium- und Calciumsulfat sowie durch NaCl verzögert werden (8). Hier sind Untersuchungen mit bestimmter physikalischer Fragestellung dringend erwünscht.

Bekannt ist der Einfluß verdünnter Säuren auf den diastatischen Prozeß. Man hat dabei auf den Kalkgehalt und die Alkalinität der zur Stärkelösung bereiteten Präparate Rücksicht zu nehmen. MAQUENNE und ROUX fanden den besten Effekt, als sie dem Malz ein Drittel bis zwei Fünftel derjenigen Schwefelsäuremenge zusetzten, welche neutralisiert. Als In-

---

1) A. LEBEDEW, Biochem. Ztsch., *9*, 392 (1908). — 2) BIERRY, GIAJA u. HENRI, Soc. Biol., *60*, 479 (1906). L. PRETI, Biochem. Ztsch., *4*, 1 (1907). KENDALL u. SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 1087 (1910). BIERRY, Journ. de Physiol., *14*, 253 (1912). — 3) LISBONNE u. VULQUIN, Soc. Biol., *72*, 936 (1912). — 4) J. WOHLGEMUTH, Biochem. Ztsch., *9*, 10 (1908). J. BANG, Ebenda, *32*, 417 (1911). W. LÖB, Ebenda, *46*, 125 (1912). — 5) C. GERBER, Soc. Biol., *70*, 822 (1911); *71*, 41 u. 247 (1911); *72*, 1112 (1912). — 6) EFFRONT, Compt. rend., *115*, 1324 (1892); Monit. scient., *7*, 266 (1893). S. H. COLE, Journ. of Physiol., *30*, 202 (1903). — 7) LINTNER, Journ. prakt. Chem., *36*, 492 (1887). — 8) A. FERNBACH u. WOLFF, Compt. rend. (22. Juli 1907).

dicator ist Helianthin zu wählen (**1**). Wenn mehr Stärke zugegen ist, so übt dieselbe auch hier eine Schutzwirkung aus und man kann das Optimum mit der Neutralität gegen Helianthin als übereinstimmend annehmen (**2**). In älteren Versuchen von KJELDAHL betrug die Förderung durch Säure im Maximum etwa 10% der Gesamtwirkung und ließ sich für die verschiedensten Säuren erweisen. Da das Optimum schon bei einer sehr kleinen Konzentration liegt, so kann man auch durch Kohlensäure die Förderung eintreten sehen (**3**). Salicylsäure soll eine durch den Phenolcharakter bedingte spezifische Förderung erzeugen (**4**).

Gegen alkalische Reaktion ist die fermentative Amylolyse sehr empfindlich (**5**). Nach LINTNER hemmt schon 0,2% NH_3. Völlige Aufhebung der Fermentwirkung erzielt man durch Stellung der Alkalinität auf 0,005-normal NaOH, wobei die Maltose noch nicht angegriffen wird.

Bemerkenswert ist der Befund von EFFRONT (**6**), daß geringe Mengen von Fluoriden die Amylasewirkung nicht beeinträchtigen, während die Milchsäuregärung und die Buttersäuregärung viel nachteiliger beeinflußt werden. Sonst berichten zahlreiche Arbeiten, von BOUCHARDAT (**7**) angefangen bis in die neueste Zeit, worunter auf die Mitteilungen von KJELDAHL, GERBER (**8**) hingewiesen werde, von dem hemmenden Einflusse verschiedener Schwermetallsalze, Alaune, Arsensalze, Borax, Wasserstoffperoxyd, Nitrit, Hydroxylamin usw. Häufig, wie bei Mangan-, Eisenverbindungen und Alaun, wurde eine Stimulation durch minimale Dosen gefunden. $HgCl_2$ wirkt bereits im Verhältnis von 1:200,000. Borsäure ist wie sonst häufig indifferent (**9**).

Formaldehyd soll gleichfalls in sehr geringen Mengen die diastatische Wirksamkeit von Malz erhöhen, ist aber schon in niedrigen Gaben ein Enzymgift (**9**). Behandlung mit H_2S und folgende Alkoholeinwirkung schädigt vielleicht infolge von Mercaptanbildung (**10**). Chloroform, Benzol, Toluol, Alkohol sind weitgehend indifferent. Asparagin und andere Aminosäuren sowie Eiweißstoffe fand EFFRONT von günstigem Einflusse auf die Amylolyse, doch ist die Wirkung der Aminosäuren nach FORD nur als Balancierung vorhandener schädlicher Einflüsse anzusehen (**11**). Zusatz von Phenol setzt nach KJELDAHL zu 0,4% bei 60° die Wirkung um 30% herab und 5% Carbolsäure sistiert die Diastasewirkung völlig. Die Wirkung der Salze organischer

---

1) MAQUENNE u. ROUX, Compt. rend., *142*, 124 u. 1059 (1906). — **2**) FERNBACH, Ebenda, p. 285; *151*, 894 (1910). — **3**) DETMER, l. c. (1883); Ztsch. physiol. Chem., *7*. BASWITZ, Ber. Chem. Ges., *11*, 1443 (1878). DETMER, Botan. Ztg. (1881), p. 609; Landw. Jahrb., *10*, 731 (1881). MÜLLER-THURGAU, Ebenda, *14*, 795 (1885). SCHIERBECK, Zentr. Physiol., *8*, 210 (1894). MOHR, Ber. Chem. Ges., *35*, 1024 (1902); Zentr. Bakt. II, *8*, 601 (1902). PETIT, Compt. rend., *138*, 1231 u. 1716 (1904). — **4**) E. HEUSCH, Arch. Farm. sper., *13*, 307 (1912). Sonst über Säurewirkung: VAN LAER, Chem. Abstr. (1912), p. 3156. SCHLICHT, Zentr. Bakt. II, *33*, 494 (1911). ZIMMERMANN, Journ. Ind. and Eng. Chem. (1911), p. 823. — **5**) DUGGAN, Jahresber. Agrik.chem. (1886), p. 275. LINTNER, Ztsch. ges. Brauwes. (1891), p. 281. QUINAN, Journ. of Biol. Chem., *6*, 53 (1909). — **6**) EFFRONT, Bull. Soc. Chim. (3), *4*, 627 (1890); *5*, 149 (1891). Die Diastasen, übersetzt von BÜCHELER (1900). — **7**) BOUCHARDAT, Compt. rend., *20*, 107 (1845); Ann. de Chim. et Phys. (3), *14*, 61 (1845). **8**) KJELDAHL, l. c. O. LOEW, Journ. prakt. Chem., *37*, 101 (1888). MROTSCHKOVSKY, Koch Jahresber. (1891), p. 249. LINTNER, Journ. prakt. Chem., *36*, 481 (1887). CHITTENDEN, Maly Jahresber., *15*, 256 (1885). H. MAC GUIGAN, Amer. Journ. of Physiol., *10*, 444 (1904). GIGON u. ROSENBERG, Skand. Arch. Physiol., *20*, 423 (1908). GERBER, Soc. Biol., *70*, 139, 391, 547, 724, 726, 728 (1911); Compt. rend., *154*, 1543 (1912). ANDO, Chem. Abstr. (1912), p. 3097. — **9**) O. LOEW, l. c. SOMLÓ u. LASZLÓFFY, Österr. Chem. Ztg., *7*, 126 (1904). — **10**) H. SEYFFERT, Chem. Zentr. (1898), *II*, 74. — **11**) FORD u. GUTHRIE, Journ. Chem. Soc., *89*, 76 (1906).

Säuren findet man in den Arbeiten von GERBER mehrfach behandelt; bekannt ist sodann die hemmende Wirkung von Tannin, welches wohl als Fällungsmittel anzusehen ist (1). Strychnin ist nach KJELDAHL indifferent, das Atropin fand DETMER schädlich (2). Viel diskutiert wurde in den letzten Jahren die Frage, ob Lipoide bei Diastase als Aktivatoren fungieren können, doch scheinen solche Wirkungen nicht vorhanden zu sein (3). Tierische Diastase wird durch Gallenstoffe gefördert (4).

Für die Kinetik der Diastasewirkung sehr bedeutungsvoll ist die spezifisch hemmende Wirkung einer Reihe von Zuckerarten und Kohlenhydraten, die zu der Fermentaktion in Beziehung stehen. WOHL und GLIMM (5) haben gefunden, daß Maltose die Amylolyse sehr stark beeinflußt. Schon bei einem Maltosegehalt von 15% ist die Hemmung des Fortganges so stark, daß die Wirkung auf Stärke unmerklich wird. 10% Glucose wirkt gleichfalls stark; Dextrin hemmt auch, aber weniger als die genannten beiden Zucker. Saccharose und Fructose sind jedoch gänzlich wirkungslos. Auch ist Maltose imstande, die Adsorption durch Kohle teilweise zu verhindern, so daß nach jeder Richtung hin die Ansicht wahrscheinlich wird, daß die Maltose eine Adsorptionsverbindung mit dem Enzym eingeht, welche es verhindert, daß die Stärke weiter angegriffen wird. Nach VAN LAER kann man in der Tat unter der Voraussetzung, daß ein Teil des Enzyms Adsorptionsverbindungen mit Reaktionsprodukten eingeht, die fermentative Amylolyse als Reaktion erster Ordnung auffassen (6), während PHILOCHE (7) die unimolekulare Konstante nur im zweiten Teil der Reaktion annähernd unverändert fand, wogegen sie im ersten Teile der Reaktion stark herabsinkt. KLEMPIN (8) fand bei der Hydrolyse der Haferstärke die SCHÜTZsche Regel befolgt. Daß bei nicht zu großen Enzymmengen, kurzer Wirkungsdauer und reichlicher Stärkedarbietung zwischen Enzymwirkung und Enzymmenge eine lineare Beziehung gemäß dem oben erwähnten Gesetze von KJELDAHL obwaltet, ist von verschiedenen Seiten bestätigt worden (9).

Die Frage, ob wir in der Malzdiastase ein einheitliches Enzym vor uns haben, oder ein Enzymgemisch, dessen Komponenten ungleich stark auf Stärke und die löslichen Dextrine einwirken, läßt sich derzeit noch nicht abschließend beantworten. Viel Beachtung haben Versuche von WIJSMAN (10) und von BEIJERINCK (11) gefunden, wonach durch Diffusion der Malzdiastase in Gelatinestärkeplatten festgestellt werden kann, daß bei Anstellung der Jodreaktion rings um die diastasehaltige Zone eine farblose Zone folgt, hierauf ein violettroter Ring, endlich eine blaue Umgebung. Die genannten Forscher schlossen daraus, daß zwei Enzyme zugegen sind, ein rascher diffundierendes, welches Erythrodextrin bildet und ein langsamer diffundierendes, welches mit Jod keine Färbung gebende Produkte erzeugt. Ich halte es jedoch nicht für ausgeschlossen, daß diese Farbenerschei-

---

1) Schon PAYEN bekannt gewesen. G. WARCOLLIER, Compt. rend. (21. Aug. 1905). — 2) DETMER, Landw. Jahrb., *10*, 757 (1881). — 3) LAPIDUS, Biochem. Ztsch., *30*, 39 (1910). STARKENSTEIN, Ebenda, *33*, 423 (1911). MINAMI, Ebenda, *39*, 355 (1912). CENTANNI, Ebenda, *29*, 389 (1910). — 4) WOHLGEMUTH, Ebenda, *21*, 447 (1909). — 5) A. WOHL u. GLIMM, Ebenda, *27*, 349 (1910). — 6) VAN LAER, Bull. Soc. Chim. Belge, *21*, 8 (1907); *26*, 223 (1912). BROWN u. GLENDINNING, Journ. Chem. Soc., *81*, 388 (1902). — 7) CH. PHILOCHE, Journ. de Chim. physique, *6*, 212 u. 355 (1908); Soc. Biol., *58*, 953 (1905). R. C. HEYL, Journ. prakt. Chem., *86*, 433 (1912). — 8) P. KLEMPIN, Zentr. Physiol. (1908), p. 326. — 9) Z. B. Ptyalin: C. J. EVANS, Journ. of Physiol., *44*, 191 (1912). — 10) WIJSMAN, Koch Jahresber. (1890), p. 155; Rec. trav. chim. Pays-Bas, *9*, 1; Ber. Chem. Ges., *23*, Ref. 347 (1890). — 11) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. II, *1*, 329 (1895).

nungen auf succedanen Veränderungen durch dasselbe Enzym beruhen. BEIJERINCK unterschied eine „Glucase", welche auch lösliche Stärke angreift, vorübergehend Isomaltose und Maltose erzeugt und schließlich Glucose bildet, ferner eine „Maltase", die aus Stärke erst Erythrodextrin und dann Maltose bildet, endlich eine „Granulase", welche aus Stärke vorübergehend Isomaltose und dann Maltose formiert. Je nach der Begünstigung durch Säure oder Alkali will der genannte Forscher die Granulasen in Säure- und in Alkaligranulasen einteilen. Zu den letzteren rechnet er das Ptyalin und Pankreasdiastase, zu ersteren die meisten pflanzlichen Granulasen. WIJSMANS Ansicht, daß es eine „Maltase" gibt, die aus Stärke Maltose und Erythrodextrin bildet, und eine „Dextrinase", die Isomaltose und Maltose formiert, teilt BEIJERINCK nicht. Die drei unterschiedenen Fermente sollen auch eine besondere Lokalisation im Samen haben. In der Folge sind die Ansichten der beiden holländischen Forscher nicht wahrscheinlicher geworden, doch liegen manche Tatsachen vor, die es nahelegen, daß der von den Gärungschemikern unterschiedene Prozeß der Stärkeverflüssigung und die Überführung der Dextrine in Maltose wirklich differente Enzymwirkungen betreffen. Verwerten kann man dafür die Tatsache, daß das Vorwärmen der Diastasepräparate vor allem die zuckerbildende Kraft des Enzyms schwächt und daß manche Hefen sehr energisch auf Dextrin verzuckernd einwirken, während sie Stärke unberührt lassen, wie der Schizosaccharomyces Pombe. Aus neuerer Zeit liegen Angaben vor, wonach bei fraktioniertem Aussalzen von Malzdiastase mit Ammoniumsulfat nur die ersten Fraktionen die Stärke verflüssigen, während die letzten Fraktionen eine bedeutende Verzuckerungswirkung haben, ohne zu verflüssigen (1). Doch stehen Forscher wie LINTNER auf dem Standpunkte, daß die Malzdiastase ein einheitliches Enzym sei.

Viel diskutiert wurde insbesonders die Frage, ob Schildchen und Schildchenepithel eine von der Endospermdiastase differente Diastase hervorbringen. LINTNER und ECKHARDT (2) gaben an, daß die Endospermdiastase am besten bei 45—50°, die Schildchenepitheldiastase bei 50—55° wirke. Die erstere solle viel weniger das Vermögen haben Stärke zu verflüssigen als die letztere, welche aber kräftig Zucker bilde. BROWN und MORRIS unterschieden die Schildchendiastase als Sekretionsdiastase von der Endospermdiastase oder Translokationsdiastase. Im ungekeimten Samen sei nur die letztere vorhanden. Sekretionsdiastase vermag den genannten Forschern zufolge Stärkekörner zu korrodieren und Stärkekleister zu verflüssigen, die andere Diastase soll nur gelöste Stärke verzuckern. Auch KJELDAHL gab an, daß ein Auszug aus ungekeimter Gerste eine Stärkelösung sehr rasch verzuckert, Stärkekleister jedoch nur sehr wenig angreift. Nach BROWN und ESCOMBE (3) wird bei der Keimung der Gerste die Stärke am Schildchen in etwas anderer Weise aufgelöst als die Stärke in der Nähe der Aleuronschicht. Ganz fehlen kann jedenfalls die Stärke lösende Fähigkeit auch der Endospermdiastase nicht, da in isolierten Endospermen sowohl Lösung wie Verzuckerung der Stärke stattfindet. Zugunsten der Theorie, daß Sekretions- und Translokationsdiastase differente Enzyme sind, haben sich GRÜSS, JALOWETZ und andere Forscher (4) erklärt, während

---

1) T. CHRZASZCZ, Woch.schr. f. Brauerei, *28*, 510 (1911); *29*, 590 (1912). LYALIN, Chem. Abstr. (1911), p. 3833; Chem. Zentr. (1910), *II*, 1545. — 2) LINTNER u. ECKHARDT, Ztsch. ges. Brauwes. (1883). — 3) BROWN u. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., *63* (1898). — 4) J. GRÜSS, Biologie u. Kapillaranalyse der Enzyme (Berlin 1912) und zahlreiche daselbst zitierte frühere Arbeiten. JALOWETZ, Koch Jahresber. (1894), p. 143.

CHRZASZCZ (1) nicht imstande war, Unterschiede zwischen beiden Diastasen aufzufinden. SEYFFERT (2) kommt sogar zu dem Ergebnis, daß mindestens drei diastatische Enzyme in Malzdiastase zu unterscheiden sind, von denen das eine besonders Erythrodextrin verzuckern soll. POTTEVIN (3) nimmt zwei Enzyme an, eine Dextrinase, welche Stärke in Dextrin überführt, und eine Amylase, welche dieses in Maltose überführt. Er stützt sich besonders auf die Tatsache, daß bei 80° 5 Minuten langes Erhitzen der Diastase die zuckerbildende Kraft nimmt, ohne die stärkelösende Wirkung zu zerstören. FERNBACH nimmt drei amylolytische Enzyme an (4), ein Stärke lösendes, ein Dextrin erzeugendes und ein verzuckerndes. Alle diese Angaben sind aber erst kritisch zu prüfen. Beachtenswert ist jedenfalls auch, daß die Takadiastase aus Aspergillus Oryzae viel kräftiger verzuckernd und relativ weniger lösend wirkt als Maltodiastase, was gleichfalls für die Annahme eines Enzymgemisches spricht.

Unterschiede zwischen den Phanerogamendiastasen aus verschiedenen Samen haben sich bisher nicht ergeben und LINTNER hält speziell die Diastase aus Triticum und Hordeum für sicher identisch. Haferdiastase soll nach SZILAGYI (5) etwas wirksamer sein als Gerstenmalzdiastase. BOURQUELOT (6) geht andererseits wieder entschieden zu weit, wenn er sogar die Speichel- und Pankreasdiastase mit der Samendiastase für identisch erklärt. Während das Pankreasferment das Glykogen etwa ebenso leicht hydrolysiert wie Stärke, kann das Malzferment nur sehr wenig Glykogen angreifen (7). Durch Benützung der Antienzymreaktion wird man imstande sein, noch viel weitgehendere Differenzen zwischen Diastasen herauszufinden als es gegenwärtig der Fall ist. Unwahrscheinlich ist es aus verschiedenen Gründen, daß die Hydrolyse von Reservecellulose und Stärke durch dasselbe Enzym bedingt werde, wie manche Forscher angenommen haben (8).

Die Abbauprodukte der diastatischen Stärkehydrolyse. Zweifellos nimmt der Prozeß der enzymatischen Stärkehydrolyse denselben Weg, wie die Stärkehydrolyse durch Säuren, doch ist es hier, wie meistens bei Enzymhydrolysen, relativ leichter, gewisse Zwischenprodukte sicherzustellen, weswegen die diastatische Hydrolyse der Stärke zu einem sehr wichtigen Hilfsmittel in der Stärkechemie geworden ist. Schon PAYEN und PERSOZ suchten die beim diastatischen Stärkeabbau entstehenden Produkte zu eruieren und studierten die Fraktion der dextrinartigen Produkte. SCHULZE (9) beobachtete 1836 die Abnagung der Stärkekörner unter der Wirkung der Diastase.

Jedenfalls müssen auch die höchst zusammengesetzten Kohlenhydrate der Amylumkörner, wie das Amylopektin MAQUENNES und die als Amylocellulose bezeichneten höheren Anhydrostufen der Amylose, in lösliche Stoffe und schließlich in Zucker übergeführt werden, und die Ansicht von A. MEYER, wonach seine α-Amylose zunächst in die jodbläuende β-Amylose übergeht, dürfte im wesentlichen die zutreffende sein. Genauere Untersuchungen über diese Vorgänge stehen allerdings noch immer aus. Wenn

---

1) CHRZASZCZ, Ztsch. Spiritusindustr., *31*, 52 (1908); *32*, 520 (1909). — 2) SEYFFERT, Chem. Zentr. (1898), *II*, 1224 u. 1291. — 3) POTTEVIN, Monit. Scient. (1900), p. 116; Ann. Inst. Pasteur, *13*, 665 (1899). — 4) A. FERNBACH, Ann. Brass. Distill., *14*, 73 (1911). FERNBACH u. WOLFF, Compt. rend., *145*, 80 (1907). — 5) J. SZILAGYI, Hilger Vierteljahrssch., *6*, 242. Für Gerste: DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *4*, 607 (1890). — 6) BOURQUELOT, C. r. Soc. Biol. (1885), p. 73. Hingegen VERNON, Journ. of Physiol., *28*, 156 (1902). — 7) CH. PHILOCHE, Soc. Biol. (4. Aug. 1905). Pankreasenzym: SLOSSE u. LIMBOSCH, Arch. Fisiol., *7*, 100 (1909). — 8) Z. B.: GRÜSS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 407 (1892). REINITZER, Ztsch. physiol. Chem., *23*, 202 (1897). — 9) F. SCHULZE, Pogg. Ann., *39*, 489 (1836).

nicht gewisse mit Wasser leicht kolloide Lösungen gebende und rein blaue Jodreaktion liefernde Kohlenhydrate, die wir in der löslichen Stärke vor uns haben und die derzeit zur Amylose gerechnet werden, die nächsten Abbauprodukte sind, so haben wir es im Amylodextrin von W. NÄGELI und A. MEYER mit der nächsten wohl charakterisierten Abbaustufe der Stärke zu tun. MEYER (1) charakterisiert β-Amylose oder Stärkegranulose und Amylodextrin nebeneinander durch folgende Merkmale:

	β-Amylose	Amylodextrin
Verhalten zu Bleiessig	Fällung in 0,05%iger Lösung	Keine Fällung in 6%iger Lösung
Verhalten zu Tannin	Fällung in 0,005%iger „	Keine Fällung in kalter 5%iger Lösung
Jodreaktion	Verdünnte Lösung rein blau	Rein rot
Fehlings Lösung	Wird nicht reduziert	100 g reduzieren so stark wie 5,6 g Glucose
Drehung in Calciumnitratlösung	+ 230°	+ 195°

MEYER hat gezeigt, daß die Amylodextrinpräparate früherer Forscher wie von MUSCULUS (2), sämtlich Gemenge von Amylose, Amylodextrin und Dextrin waren. Auch erklärte MEYER die von LINTNER und DÜLL (3) unterschiedenen Produkte: Amylodextrin, krystallisierend und blaue Jodreaktion gebend; Erythrodextrin, mit rotbrauner Jodreaktion und der spez. Drehung $[\alpha]_D + 196^0$, für Gemenge. BAKER (4) unterschied ein jodbläuendes α-Amylodextrin. Es ist allerdings möglich, daß es mehrere krystallisierende, jodbläuende und jodrötende Abbauprodukte gibt, doch genügen die gegenwärtig gebräuchliche Methode der Charakterisierung durch die Jodreaktion und andere chemische Merkmale augenscheinlich noch nicht und man wird erst die kolloidchemische Charakterisierung abwarten müssen, ehe man über die von LINTNER unterschiedenen Erythrodextrine, ferner die von MITTELMEIER (5) beschriebenen beiden Amylodextrine ein endgültiges Urteil fällen kann. SKRAUP hält ebenfalls noch in neuester Zeit daran fest, daß außer Amylodextrin ein Erythrodextrin zu unterscheiden ist (6).

Fast noch unsicherer sind die derzeitigen Kenntnisse bezüglich der Dextrine oder Achroodextrine im Sinne BRÜCKES (7), beim diastatischen Stärkeabbau. Die meisten Präparate der älteren Zeit waren Gemische von wenig Amylose und Amylodextrin und viel Dextrin mit Maltose, und die Mehrzahl der Angaben ist sehr kontrovers (8). Man versuchte in neuerer

1) A. MEYER, Ber. Botan. Ges., *5*, 171 (1887). Nach MAQUENNE, Bull. Soc. Chim. (3), *35* (1906) besteht Kleister aus vollständig gelöster Amylose und einer unlöslichen schleimigen Masse (Amylopektin). — 2) MUSCULUS, Compt. rend., *78*, 1413 (1874); Ztsch. physiol. Chem., *4*, 451 (1880); *2*, 176 (1878). — 3) LINTNER u. DÜLL, Ber. Chem. Ges., *26*, 2533 (1893); *28*, XII (1895); Chem.-Ztg., *21*, 737 (1897). — 4) BAKER, Chem. Zentr. (1902), *II*, 191. — 5) MITTELMEIER, Mitteil. österr. Versuchsstat. f. Brauerei Wien (1895), *VII*. Barytverbindung von Amylodextrin: BÜLOW, Pflüg. Arch., *62*, 131 (1895). Formel: BROWN u. MORRIS, Chem. News, *59*, 295 (1889). — 6) ZD. SKRAUP, Monatsh. Chem., *26*. — 7) BRÜCKE, Sitz.ber. Wien. Akad., *65*, III (April 1872). — 8) Von älteren Arbeiten über Dextrin seien erwähnt: L. BONDONNEAU, Ber. Chem. Ges., *9*, 61, 69 (1876); Bull. Soc. Chim., *21*, 50 (1874); *23*, 98 (1875). MUSCULUS u. GRUBER, Ber. Chem. Ges., *12*, 287 (1879). MUSCULUS, Journ. prakt. Chem., *28*, 496 (1884). GRIMAUX u. LEFÈVRE, Arch. Pharm. (1886), p. 940. HÖNIG u. SCHUBERT, Monatsh. Chem., *7*, 455 (1886). EFFRONT, Monit. scient. (1887). p. 513. Ein arger Mißgriff von BÉCHAMP, Compt. rend., *50*, 211 (1856), welcher die sich mit Jod rotfärbenden Stoffe als Dextrin bezeichnete, hatte lange Zeit Verwirrung angerichtet.

Zeit die fraktionierte Barytfällung zur Gewinnung brauchbarer Präparate zu verwenden (1), stellte Acetochlorderivate her (2), doch ist eine Entscheidung in der Dextrinfrage noch nicht erreicht worden. LINTNER und DÜLL (3) kamen zur Ansicht, daß zwei Achroodextrine zu unterscheiden wären, wozu PRIOR (4) noch ein drittes hinzufügte. POTTEVIN dachte daran, daß die Dextrine verschiedene physikalische Modifikationen derselben chemischen Substanz darstellen könnten (5). BROWN und HERON (6) vertraten die Theorie, daß alle bei Temperaturen über 40° in kurzer Zeit auftretenden Produkte, welche keine Jodreaktion geben, als Gemenge von Maltose und einem nicht reduzierenden Stoff vom Drehungsvermögen $(\alpha)_D + 194{,}8^0$ aufgefaßt werden können. In der Tat ist oft daran gezweifelt worden, ob es wirklich reduzierende Dextrine gibt und ob nicht immer nur beigemengte Maltose die Reduktion bedingt. Nach Entfernung der Zuckerarten aus dem Reaktionsgemisch erhielten BROWN und MORRIS (7) ein Produkt von der spez. Drehung $+ 194{,}8^0$, welches nicht reduzierte und welches sie für ein Gemisch verschiedener polymerer Dextrine erklärten. Viele neuere Forscher wie MEYER, OST, SCHIFFERER, auch BROWN und MORRIS (8), neigen der Ansicht zu, daß vielleicht nur ein einziges Dextrin anzunehmen sei. MEYER hat die Dextrinbildung aus seinem Amylodextrin nachgewiesen. Dextrin reduziert Fehlingsche Lösung, ist mit Hefe nicht vergärbar, und es dürfte nach SCHEIBLER und MITTELMEIER eine Aldehydgruppe enthalten, da es mit Brom Säure und bei der Reduktion mit Na-Amalgam einen Alkohol (Dextrit) liefert (9). BROWN und MILLAR gewannen durch HgO eine Dextrinsäure (10). Nach YOUNG (11) sind die Dextrine der Hauptsache nach nicht mehr aussalzbar, während die Amylodextrinfraktionen ausgesalzen werden können. Ob der von PETIT (12) mittels elektiver Hefegärung isolierte Stoff reines Dextrin war, bleibt zu bestätigen.

Als Zwischenprodukt zwischen Dextrin und Maltose hat 1891 LINTNER (13) die Isomaltose angegeben. Wenn man 250 g Kartoffelstärke und 500 ccm Diastaselösung 3 Tage hindurch bei 67—69° hält, so entstehen nach LINTNER Dextrin und 20% der Stärke an Isomaltose. Damit soll das von SCHMITT und COBENZL (14) als unvergärbarer Stoff aus Stärkezucker beschriebene Gallisin identisch sein, doch ist es wahrscheinlicher, daß es sich dort um ein Reversionsprodukt handelt, das mit dem neuerdings angegebenen Glykosin in Beziehung steht. Nach LINTNER und SCHIFFERER geht Isomaltose im weiteren Verlaufe in Maltose über. BAU (15) wollte sogar zwei Isomaltosen unterscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß jene Forscher, welche die Entstehung von Isomaltose bei der Diastase-

---

1) J. MOREAU, Woch.schr. f. Brauerei, *22*, Nr. 3—5 (1905). — 2) A. KEDIASCHWILI, Chem. Zentr. (1905), *II*, 401. — 3) LINTNER u. DÜLL, Ztsch. ges. Brauwes., *17*, 339 (1894). — 4) PRIOR, Zentr. Bakt. II, *2*, 271 (1896); Ztsch. angewandt. Chem. (1900), p. 464. — 5) POTTEVIN. Compt. rend., *126*, 1218 (1898). — 6) BROWN u. HERON, Ber. Chem. Ges., *12*, 1477 (1879). — 7) BROWN u. MORRIS, Lieb. Ann., *231*, 72 (1885). — 8) A. MEYER, Stärkekörner (1895). OST, Chem.-Ztg., *19*, 1501 (1895). SCHIFFERER, Woch.schr. f. Brauerei, *9*, 1114 (1892). — 9) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. Chem. Ges., *23*, 3060 (1891). — 10) H. T. BROWN u. MILLAR, Proceed. Chem. Soc., *15*, 13 (1899). — 11) R. A. YOUNG, Journ. of Physiol., *22*, 401 (1898). — 12) PETIT, Compt. rend., *125*, 355 (1897). — 13) LINTNER, Ztsch. ges. Brauwes., *15*, 145 (1891); *16*, Nr. 1 (1892); Ztsch. angewandt. Chem. (1892), p. 263; Woch.schr. f. Brauerei, *10*, 1093 (1893); Ber. Chem. Ges. (1893), p. 2533; Chem.-Ztg., *21*, 737 u. 752; Ztsch. ges. Brauwes., *18*, 70 (1895). — 14) C. SCHMITT u. COBENZL, Ber. Chem. Ges., *17*, 1000 (1884). — 15) A. BAU, Woch.schr. f. Brauerei (1895), p. 431. LINTNER, Ztsch. ges. Brauwes., *18*, 173 (1895).

stärkehydrolyse in Abrede stellen, im Recht sind (1), und die Isomaltose, wie DIERSSEN (2) annimmt, wohl bei der Säurehydrolyse als Reversionsprodukt unter geeigneten Verhältnissen entsteht, nicht aber bei der enzymatischen Hydrolyse. Doch halten MEYER und andere Forscher daran fest, daß Isomaltose ein reguläres Zwischenprodukt sei (3).

HERZFELD (4) fand beim diastatischen Stärkeabbau bei 65° neben Maltose eine amorphe gummiartige Masse gebildet, die er Maltodextrin nannte. Später haben sich BROWN und MORRIS (5) bemüht, dasselbe Präparat wieder herzustellen, doch erhielten sie ein anderes Produkt, welches optisch aktiv war, Fehling in einem Maße reduzierte, wie es einem Gemische von Maltose und Dextrin entspricht, mit Hefe nicht vergor, durch die gewöhnlichen Mittel nicht in Maltose und Dextrin überzuführen war und mit geringen Mengen kalten Malzauszuges völlig in Maltose überging. Molekulargewicht und spez. Drehung stimmten gut zur Annahme, daß es aus 1 Teil Maltose und 2 Teilen Dextrin aufgebaut war. Nach den genannten Forschern entstehen aber beim Stärkeabbau eine ganze Reihe Maltodextrinartiger Stoffe von verschiedener Zusammensetzung, die „Amyloine". Das Stärkemolekül soll aus 5 „Amylingruppen" von gleicher Größe aufgebaut werden, welche sich bereits im ersten Stadium der Hydrolyse voneinander trennen. Die zentrale widerstandsfähige Gruppe wird zum beständigen Dextrin, die vier peripheren zerfallen weiter unter Bildung der verschiedenen „Amyloine". Andere Autoren, wie SCHIFFERER und A. MEYER, erklären die erwähnten Maltodextrine einfach für Gemische von Maltose und Dextrin.

Nach der heute geltenden Auffassung ist Maltose das letzte Abbauprodukt bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke, wobei man sich auf ältere und neuere kritische Untersuchungen stützen kann (6). Früher war allerdings die Ansicht vorherrschend, daß die Hydrolyse bis zum Traubenzucker weiterschreite (7) und auch DAVIS und LING (8) haben noch behauptet, daß eine 15—30 Minuten lang auf 68—70° erhitzte Diastase Glucose aus Stärke abspalte. Doch wird man hier wie in anderen abweichenden Fällen an eine Beimengung von Maltase zu denken haben, die in Keimlingen aus Stärkesamen kaum jemals fehlen wird und deren Wirkung wir jetzt von der diastatischen Wirkung scheiden.

Wie bereits bei Besprechung der Säurehydrolyse der Stärke betont wurde, ist die Reihenfolge der auftretenden Produkte auch beim diastatischen Prozeß: Amylose, Amylodextrin, Dextrin, Maltose, wobei es kontro-

---

1) OST, Chem.-Ztg. (1895), p. 1501. ULRICH, Ebenda, p. 1523. LING u. BAKER, Journ. Chem. Soc., *67*, 702 (1895). POTTEVIN, Ann. Inst. Pasteur, *13*, 796 (1899). F. GRÜTERS, Ztsch. angewandt. Chem., *17*, 1169 (1904). JALOWETZ, Ebenda, *18*, 171 (1905). OST, Ebenda, *17*, 1663 u. Verhandl. Ges. Naturf. (1904), II, *1*, 139. — 2) H. DIERSSEN, Ztsch. angewandt. Chem., *16*, 122 (1903). — 3) A. MEYER, l. c. BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. (1895), p. 709. — 4) A. HERZFELD, Ber. Chem. Ges., *12*, 2120 (1879). — 5) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. (1885), *1*, 527; Ber. Chem. Ges., *18*, 615 (1885); Jahresber. Agrik.chem. (1885), p. 293; (1890) p. 769; Ztsch. Spiritusindustr., *13*, 185 (1890); Chem. News, *71*, 123 (1895); Lieb. Ann., *231*, 72 (1885); Journ. Chem. Soc. (1895), *1*, 309; Ber. Chem. Ges., *19*, 433 (1886). Gegen die Amylointheorie: LINTNER u. DÜLL, Ber. Chem., *26*, III, 2533 (1893). — 6) H. OST, Chem.-Ztg., *21*, 613 (1897). O'SULLIVAN, Ber. Chem. Ges., *9*, 949 (1876). FERNBACH u. WOLFF, Compt. rend., *142*, 1216 (1906). — 7) MUSCULUS u. GRUBER, Ztsch. physiol. Chem., *2* (1878). MERING, Ebenda, *5*, 185 (1881). MUSCULUS u. MERING, Ebenda, *2*, 403 (1878). PETIT, Ber. Chem. Ges., *8*, 1595 (1875). LÖWBERG, Just Jahresber. (1874), *II*, 798. KÜLZ, Ber. Chem. Ges., *14*, 365 (1881). — 8) B. F. DAVIS u. LING, Proc. Chem. Soc. Lond. (11. Dez. 1903); Journ. Chem. Soc., *85*, 16 (1904).

vers ist, ob zu Beginn der Hydrolyse mehrere Molekel Amylodextrin auftreten, oder ob z. B. Maltose, wie MOREAU (1) annimmt, schon zu Beginn der Hydrolyse neben Amylodextrin und den weiteren Abbauprodukten entsteht. LINTNER und DÜLL nahmen succedane Entstehung von Amylodextrin, Erythrodextrin I, Achroodextrin I, Achroodextrin II, Isomaltose und Maltose an, doch erfolge die Umwandlung nicht zugleich in der gesamten Stärke, so daß alle Produkte nebeneinander erscheinen (2). Nach A. MEYER soll zunächst nur Amylodextrin aus der teilweise erst aus α-Amylose hervorgehenden β-Amylose entstehen und das Amylodextrin solle gleichzeitig partiell in Dextrin und Isomaltose übergehen; Isomaltose und Dextrin geben sodann beide Maltose, womit der Prozeß sein Ende erreicht. Für die gleichzeitige Entstehung von Dextrin und Isomaltose spreche der Umstand, daß Amylodextrin bei 55° schon in 1 Stunde vollständig gespalten werde, während Dextrin zur Spaltung die 30fache Zeit für den Übergang in Maltose brauche. Amylodextrin tritt schon wenige Minuten nach Zusatz der Diastaselösung auf. Nach BROWN und HERON kann bei 60° schon nach 5 Minuten die ganze Amylose hydrolysiert sein und dafür eine große Menge Amylodextrin und auch bereits Dextrin vorhanden sein. EFFRONT (3) nimmt eine Spaltung der Stärke in Dextrin und Maltose an. Alle diese Vorstellungen tragen aber nur der Theorie von der einheitlichen Natur der Diastase Rechnung. Wenn wir eine Dextrinase und Amylase oder gar drei diastatische Enzyme zu unterscheiden hätten, so müßte das Spaltungsschema ein ganz anderes sein. BEIJERINCK dachte sich, daß seine „Maltase" die Stärke in Amylodextrin und Maltose zerlege; die „Granulase" aber vorübergehend Isomaltose, dann Maltose bilde. Die Glucase endlich sollte ebenfalls Stärke angreifen und über Isomaltose und Maltose Glucose bilden.

§ 3.
Resorption der Reservecellulosen bei der Keimung.

Die als Zellwandmassen abgelagerten Reservekohlenhydrate werden bei der Keimung ebenfalls durch Mithilfe von Enzymen hydrolysiert und in Zucker übergeführt. Solche cytohydrolytische Enzyme kommen in ruhenden Samen höchstens in geringen Mengen vor (4), werden aber in der Keimung sehr reichlich gebildet. Über Zymogene solcher Fermente weiß man noch nichts. Auch ist bezüglich der physiologischen Verhältnisse der Bildung und Sekretion, ferner hinsichtlich der Verteilung in Endosperm und Embryo nicht genügendes Tatsachenmaterial bekannt. Aktive Entleerung des isolierten Schleimendosperms von Tetragonolobus hat PURIEWITSCH beobachtet. Anderweitige Versuche bezüglich der echten Reservecellulosen gelangen ihm nicht in überzeugender Weise. Auch POND (5) konnte die Selbstverdauung des Dattelendosperms nicht erreichen. Zuerst haben wohl BROWN und MORRIS (6) cytolytische Enzyme von der Diastase als Cytasen unterschieden und nachgewiesen, daß durch solche Enzyme die Auflösung der Zellwände bei der Keimung von Hordeum im Endosperm erfolgt. Die Tatsache des Lösungsvorganges selbst ist aber schon 1850 durch MITSCHERLICH beschrieben worden (7). BROWN

1) J. MOREAU, Woch.schr. f. Brauerei, *22*, 37 (1905). — 2) Z. B.: LINTNER, Chem. Zentr. (1894), *II*, 426. — 3) EFFRONT, Jahresber. Agrik chem. (1887), p. 346. — 4) Vgl. Nature (1905), p. 170. — 5) POND, Ann. of Botan., *20*, 61 (1906). — 6) H. T. BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc., *57*, 548 (1890); Nature, *42*, 45 (1890); Botan. Ztg. (1892), p. 462. — 7) MITSCHERLICH, Berlin. Akad. (März 1850), p. 102; Lieb. Ann., *75*, 305 (1850).

und MORRIS nahmen an, daß die Cytase mit der Diastase vom Schildchenepithel sezerniert werde. Man kann aus Luftmalzextrakt die Cytase durch Alkohol gleichzeitig mit der Diastase fällen. Die wässerige Lösung des entstandenen Niederschlages löst bei schwach essig- oder ameisensaurer Reaktion die Zellwände an Schnitten aus Gerstenendosperm auf, und zwar rascher als die Stärkekörner selbst. Nach BROWN und MORRIS wird die Cytase durch halbstündiges Erhitzen auf 60° zerstört, während GRÜSS sowie REINITZER die Wirkung bei dieser Temperatur erst geschwächt sahen (**1**). Eine Trennung der Cytase von der Diastase ließ sich bis jetzt nicht durchführen.

Gegen Gerstencytase verhalten sich die Zellwände des Endosperms verschiedener Gräser, ja selbst verschiedener Gerstenvarietäten verschieden. Die Aleuronzellwände ließen sich durch das Gerstenenzym nur bei Bromus secalinus mitauflösen, die Zellwände des Runkelrübenparenchyms wurden nur unbedeutend, jene des Apfels gar nicht, jene der Kartoffel, Topinambur, Möhre und Steckrübe bis auf eine dünne Lamelle angegriffen. Die Reservecellulose von Phoenix, Asparagus, Coffea, Allium, Impatiens, Tropaeolum und Primula Webbii werden durch Gerstencytase nicht angegriffen. Baumwolle wird durch diese Cytase nach REINITZER ebensowenig gelöst wie reine Cellulose. GRÜSS fand durch Malzextrakt die Endospermzellwände von Oryza am leichtesten angegriffen, am schwierigsten jene der Dattel. Angreifbar waren sodann die Zellwände des Endosperms von Canna und Zea, der Cotyledonen von Phaseolus und das Amyloid von Tropaeolum. Als BROWN und MORRIS dünne Schnitte aus Gerstenendosperm auf das freipräparierte Schildchen von Gerstenembryonen legten, ließ sich Lösung der Zellwände feststellen, woraus man auf eine Sekretion der Cytase durch das Scutellum schließen kann. Diese Wirkung blieb nach vorherigem Abpräparieren des Epithels aus. GRÜSS und REINITZER nahmen an, daß die diastatische und cytatische Wirkung einem einzigen Ferment zuzuschreiben sei. Dies ist, obwohl eine Trennung beider Enzymwirkungen noch nicht erreicht werden konnte, nicht recht wahrscheinlich, indem nach NEWCOMBE (**2**) bei manchen Samen, wie bei der Dattel und Lupine, die cytohydrolytische Wirkung im Vergleiche zur amylolytischen so stark ist, daß man das Enzym eher eine Cytase als eine Amylase nennen könnte. Auch sonst variiert die relative Stärke der beiden Wirkungen häufig. Ähnliche Effekte scheinen sich selbst in Versuchen von GRÜSS ergeben zu haben, wo überdies eine Wirkung von Malzenzym auf Traganth angegeben ist (**3**). Über die Cytasen aus Leguminosensamen haben BOURQUELOT u. HÉRISSEY (**4**) berichtet.

Weil es sich in den Reservecellulosen und den Schleimendospermkohlenhydraten der Leguminosen um Mannogalactane und Mannane handelt (auch das „Carobin" von EFFRONT (**5**) aus Johannisbrotsamen gehört wohl dazu, da der daraus entstehende, von EFFRONT „Carobinose" genannte Zucker nach A. VAN EKENSTEIN (**6**) mit d-Mannose identisch ist), so haben die genannten Forscher das cytolytische Enzym dieser Samen als „Semi-

---

1) GRÜSS, Woch.schr. f. Brauerei (1895), Nr. 52. F. REINITZER, Ztsch. physiol. Chem., *23*, 202 (1897). — **2**) F. NEWCOMBE, Botan. Zentr., *73*, 105 (1898); Ann. of Botan., *13*, 49 (1899). — **3**) J. GRÜSS, Ber. Botan. Ges., *20*, 36 (1902); Woch.schr. f. Brauerei, *19*, 243 (1902). — **4**) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *129*, 614 (1899); *130*, 42 u. 340 (1900); *131*, 903 (1900); Journ. Pharm. et Chim. (6), *9*, 104; *11*, 357 (1900). — **5**) J. EFFRONT, Compt. rend., *125*, 116, 309 (1897). — **6**) A. VAN EKENSTEIN, Ebenda, p. 719.

nase“ bezeichnet, der älteren REISSschen Bezeichnung „Seminose“ für Mannose folgend. Auch EFFRONTS „Carobinase“ aus Ceratoniasamen ist eine solche Seminase. HÉRISSEY (1) fand, daß Gegenwart von Fluornatrium die Wirkung der Ceratonia-Seminase sehr begünstigt.

Weiterhin haben BOURQUELOT und HÉRISSEY (2) es auch wahrscheinlich zu machen versucht, daß die Seminasen verschiedener Reservecellulose führender Samen nicht identisch sind. So vermag die Leguminosenseminase wohl die Reservecellulose der Leguminosen und Salepschleim zu spalten, jedoch nicht die Reservecellulose der Palmensamen. Digeriert man aber die pulverisierten Samen von Phoenix canariensis oder Phytelephas macrocarpa 24 Stunden hindurch in 60%iger H_2SO_4 und beseitigt sodann durch Neutralisieren und Auswaschen die Säure, so kann das Produkt zum Teil durch Leguminosenseminase hydrolysiert werden. BOURQUELOT und HÉRISSEY schließen daraus, daß die cytolytischen Enzyme keine einheitlichen Substanzen sind und der Seminase gleichsam ein in den Palmensamen vorhandenes Enzym fehlt, durch dessen Gegenwart auch die Palmenkohlenhydrate hydrolysiert werden können.

Die spezifisch differente Beschaffenheit der Cytasen bedarf jedenfalls noch weiterer eingehender Prüfung; auch ist es noch unbekannt, inwiefern die Natur der den Kohlenhydraten zugrunde liegenden Zucker (Mannose, Galactose) und inwiefern die chemische Struktur der Kohlenhydrate eine Rolle bei der Angreifbarkeit der Reservecellulose durch verschiedene Cytasen spielt.

Die sichtbaren Auflösungsvorgänge bei der Cytasenwirkung auf die Zellmembranen wurden schon von REISS (3), sodann von GRÜSS (4), ELFERT (5), MICHNIEWICZ (6) mikroskopisch näher verfolgt; bei GRÜSS (7) finden sich auch Angaben über das Verhalten der in Lösung begriffenen Membranen zu gewissen Farbstoffen.

SCHULZE und STEIGER (8) haben die Abnahme des Galactans bei der Keimung von Lupinus luteus quantitativ verfolgt. Dieses Kohlenhydrat wird während der Keimung vollständig verbraucht. Die Cotyledonen 14 Tage alter etiolierter Keimpflanzen von Lupinus angustifolius lieferten nur $^1/_{10}$ der Glucose und $^1/_{25}$ der Schleimsäuremenge, die man aus ungekeimten Samen erhält. Bei dreiwöchentlichen etiolierten Keimlingen von Lupinus luteus war aus den Cotyledonen nur $^1/_8$ der Glucose und $^1/_{10}$ der Schleimsäure zu erhalten, welche ungekeimte Samen liefern (9).

Hinsichtlich der intermediären Produkte, welche bei der Enzymhydrolyse der Reservecellulosen entstehen, sind noch eingehende Untersuchungen nötig. LECLERC DU SABLON (10) spricht von einem Kohlenhydrat aus der Verwandtschaft der Dextrine, welches bei der Resorption des Schleimendosperms von Sophora und Gleditschia als Hauptprodukt

---

1) HÉRISSEY, Compt. rend., *133*, 49 (1901). — 2) BOUQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *133*, 302 (1901); Journ. Pharm. et Chim. (6), *14*, 193 (1901); Compt. rend., *136*, 1143, 1404 (1903). HÉRISSEY, Rev. gén. Botan., *15*, Nr. 176 (1903). — 3) REISS, Über die Natur der Reservecellulose, Diss. (Erlangen 1889), p. 19—32. — 4) J. GRÜSS, Botan. Zentr., *70* (1897); Woch.schr. f. Brauerei (1896), p. 28; Botan. Zentr.. *60*, 162 (1894); Ber. Botan. Ges., *12*, 60 (1894). — 5) TH. ELFERT, Über die Auflösungsweise der sekundär. Zellmembranen, Biblioth. Botan., Heft 30 (1894). Botan. Zentr., *62*, 238. — 6) A. R. MICHNIEWICZ, Sitz.ber. Wien. Akad., *112*, I (1903). — 7) GRÜSS, Botan. Zentr., *70*, 242 (1897). — 8) E. SCHULZE u. STEIGER, Landw. Versuchsstat., *36*, 391 (1889). — 9) SCHULZE, Ber. Botan. Ges., *14*, 66 (1896). — 10) LECLERC DU SABLON, Rev. gén. Botan., *7*, 401 (1895).

auftritt und sofort direkt vom Embryo assimiliert wird. Auch GRÜSS (1) nimmt die Entstehung derartiger dextrinartiger Stoffe an. Chemische Untersuchungen sind aber in allen diesen Fällen nicht angestellt worden. Die Reservecellulosen sollten nach ihrer chemischen Natur zunächst in Galactose oder Mannose übergehen, doch ist bis auf eine Angabe von GATIN (2), der in keimenden Samen von Borassus flabelliformis sehr viel Mannose auffand, nirgends in der Literatur von einem Nachweise dieser Zucker in keimenden Samen die Rede. Im Gegenteil ist anzunehmen, daß frühzeitig und rasch eine Umlagerung derselben zu Glucose, eventuell zu Fructose erfolgt. Glucose und Saccharose wurde in geringer Menge durch LECLERC DU SABLON bei Sophora und Gleditschia während der Keimung konstatiert. Für die Transformation der Mannose in Glucose nimmt GATIN Enzymkatalyse in Anspruch und benennt das in Frage kommende Ferment Mannoisomerase. Doch ist diese Anlegenheit noch völlig hypothetisch.

Die Pentosane und Methylpentosane fand MIYAKE bei der Keimung von Glycine und Phaseolus nicht verbraucht (3).

In Gerste und Malz sollen nach HOLDERER (4) von Enzymen auch Emulsin, Cellase und Trehalase vorkommen. Es ist unbekannt, ob diese Enzymwirkungen selbständigen Fermenten zukommen und was ihr etwaiger Nutzen ist.

§ 4.

Resorption von Zucker und Kohlenhydraten bei künstlich ernährten Embryonen.

Es hat zuerst VAN TIEGHEM (5) gezeigt, daß die Ernährung von isolierten Embryonen aus verschiedenen Samen bis zu einem gewissen Grade auch in künstlicher Kultur auf einem Endospermbrei gelingt; so wuchsen Keimlinge von Mirabilis Jalappa auf ihrem eigenen Endospermbrei, ferner auf Kartoffelstärke uud auf Endospermbrei aus Buchweizen. BLOCISZEWSKI (6) gab hierauf an, daß man unter Umständen aus solchen isolierten Embryonen normale Planzen wirklich erziehen kann. Er beobachtete Korrosion von Stärkekörnern, welche auf das Schildchen isolierter Roggenembryonen gelegt worden waren; auch sah er, daß das Scutellarepithel seine Zellstreckung wie im normalen Samen an isolierten künstlich ernährten Embryonen fortsetzt.

Systematische Versuche über die künstliche Ernährung von Grasembryonen verdanken wir weiterhin BROWN und MORRIS (7). Dieselben stellten fest, daß sich isolierte Gerstenembryonen auf einem anderen gut passenden Gerstenendosperm weiter entwickeln, in geringem Grade auch auf Weizenendosperm. Getötete Endosperme waren ebenso gut als Nährstoffquelle verwendbar. Der darauf von BROWN und MORRIS basierte Schluß, daß das Endosperm vom Embryo rein passiv ausgesaugt werde, ist späterhin durch die Versuche von PFEFFER, HANSTEEN und

1) GRÜSS, Woch.schr. f. Brauerei (1895), Nr. 52; Biblioth. Botan., Nr. 39 (1896). — 2) C. L. GATIN, Bull. Soc. Botan., *52*, 558 (1905); (4) *8*, 383 (1908). — 3) M. MIYAKE, Journ. Coll. Agr. Sapporo, *4*, 8 (1912). — 4) HOLDERER, Journ. Soc. Chem. Ind., *28*, 733 (1910). — 5) PH. VAN TIEGHEM, Ann. Sci. Nat. Botan. (5), *17*, 205 (1873). — 6) TH. BLOCISZEWSKI, Landw. Jahrb. (1876), p. 145. — 7) H. T. BROWN u. G. H. MORRIS, Journ. Chem. Soc., *57*, 458 (1890); ferner vgl. BROWN u. F. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., *63*, 3 (1898). Auch G. STINGL, Flora, *97*, 308 (1907).

Puriewitsch widerlegt worden. Es ist vielmehr eine aktive Endospermtätigkeit bei der Entleerung desselben anzunehmen, da sich auch isolierte Endosperme bei gehöriger Versuchsanordnung vollständig entleeren.

Noch aktiver sind nach van Tieghem (1) die Cotyledonen von Ricinus, welche auch nach ihrer Loslösung weiterwachsen und ihre Reservestoffe aufbrauchen. Die Versuche von Brown und Morris beweisen direkt, daß seitens des Embryos Enzyme sezerniert werden. Übrigens hat auch Hansteen an Amylumkörnern, welche auf das Scutellum aufgelegt werden, die Korrosionen nachgewiesen. Exosmose von Diastase bei Keimpflanzen hat ferner Laurent (2) angegeben.

Isolierte Gerstenembryonen ließen sich in den Versuchen von Brown und Morris auch auf zuckergetränkter Glaswolle oder auf 5 %iger Zuckergelatine zum Wachstum bringen. Am besten nährte Rohrzucker, und es gelang unter Hinzufügen von Nährsalzen am Lichte bei Rohrzuckerdarreichung normale Pflanzen zu erziehen. Weniger gut waren Invertzucker, Glucose, Fructose, Maltose und Raffinose, schwach wirksam waren Galactose und Glycerin, gar nicht nährten Mannit und Milchzucker. Stärke von verschiedenen Pflanzen wurde korrodiert und verzuckert. In den Versuchen von Grüss (3) bildeten isolierte Gerstenembryonen bei Darreichung von Glucose in ihrem Schildchen Rohrzucker und Stärke. Bei der künstlichen Ernährung von Erbsenkeimlingen fanden Zaleski und Tutorski (4) gleichfalls Rohrzucker am besten wirksam. Milchzucker war unbrauchbar. Auch Pinienkeimlinge in Versuchen von Lefèvre und Lubimenko verarbeiteten Saccharose sehr gut und vermochten noch bei einer zur Kohlensäureassimilation vollkommen unzureichenden Lichtintensität bei Zuckerdarreichung zu wachsen (5). Stärke konnte im letztangeführten Falle nicht verarbeitet werden.

Erwähnt sei noch, daß es Hannig (6) gelang, sogar bei unreif dem Samen entnommenen Embryonen von Raphanus durch Zuckerdarreichung Wachstum zu erzielen.

Zwölftes Kapitel: **Die Bildung der Reservekohlenhydrate in Samen.**

Die Ausbildung der im reifen Samen gespeicherten Reservekohlenhydrate umfaßt ein interessantes, noch wenig bekanntes Forschungsgebiet. Am meisten hat man sich bemüht bei verschiedenen Getreidearten den Fortgang der Stärkeablagerung während der Samenreife mikroskopisch und chemisch näher zu studieren. Für das Gerstenendosperm liegen eingehende entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen von A. Meyer vor (7). Es wurde dadurch festgestellt, daß die „Kleinkörner“ stets mit

1) van Tieghem, Compt. rend., *74*, 578 (1877); Ann. Sci. Nat. (6), *4*, 180 (1876). — 2) J. Laurent, Compt. rend., *81*, 848 (1900). — 3) J. Grüss, Woch.schr. f. Brauerei, *15*, 81 u. 269 (1898). — 4) Zaleski u. Tutorski, Biochem. Ztsch., *43*, 7 (1912). — 5) W. Lubimenko, Compt. rend. (8. Okt. 1906). J. Lefèvre, Ebenda, *147*, 935; *148*, 1533 (1909). — 6) E. Hannig, Botan. Ztg. (1904), *1*, 51. — 7) A. Meyer, Stärkekörner (1895), p. 272. Für Triticum auch Brenchley, Ann. of Botan., *23*, 117 (1909).

einem großen Stärkekorn zusammen in einem Amyloplasten auftreten und offenbar später angelegt werden als die bezüglichen „Großkörner“.

Die chemischen Untersuchungen beziehen sich meist auf den allgemeinen Fortgang der Stärkeablagerung. LUCANUS (1), der wohl der erste Bearbeiter dieses Gebietes gewesen ist, untersuchte die Reifung der Roggenkörner in fünf Zeitabschnitten. Leider fehlen die frühen Stadien, und es zeigte sich am 28. Juni, obgleich in den grünen, sehr weichen, kleinen, von klarem Safte erfüllten Körnern mit freiem Auge noch keine Stärke wahrgenommen werden konnte, dennoch bei der Analyse angeblich eine bedeutende Menge von Amylum angesammelt. In den ersten Stadien der Reifung, welche untersucht wurden, waren 64,7—68,94% Stärke vorhanden, welche sich bis zur Vollreife nur bis 75,68% erhöhte. In Analysen von STORER und LEWIS (2), welche die Körner von Sorghum vulgare betrafen, ergaben sich folgende Zahlen:

	Rohprotein	N-freie Extraktstoffe	Cellulose	Asche
In der Blüte	7,38%	59,93%	28,26%	4,43%
Nach der Blüte . . .	9,65%	58,40%	25,42%	6,53%
In der Milchreife . . .	9,72%	69,18%	16,32%	4,78%
Reife Samen	7,84%	82,37%	7,51 %	2,28%

Für Mais gab PORTELE (3) folgende analytische Daten, Zucker und Kohlenhydrate betreffend:

	N-haltige Stoffe	Stärke	Fructose	Saccharose
Unmittelbar nach der Blüte	32,25%	27,9 %	13,61%	12,207%
Körner mehlig	25,75%	48,88%	6,13%	8,619%
Körner hart und gelb werdend	20,04%	54,23%	2,72%	5,827%
Zeitpunkt des Entfahnens	18,50%	54,87%	1,43%	2,451%
Vollreife und Ernte . . .	16,51%	64,26%	?	0,035%

Hier tritt das wechselseitige Verhältnis zwischen Zuckergehalt und Stärkeansammlung deutlich hervor.

Aus den weiteren Untersuchungen in dieser Richtung ist hervorzuheben, daß wiederholt konstatiert wurde (4), daß noch während der Gelbreife des Getreides eine Amylumspeicherung erfolgt, wenn bereits der Eiweißgehalt seine definitive Höhe erreicht hat. Im letzten Reifestadium ändert sich nur der Wassergehalt und das Korn trocknet ein. Die Ablagerung der Stärkekörner beginnt am Chalazaende des Nährgewebes und setzt sich gegen den Embryo weiter fort (5). Nach THATCHER und WATKINS (6) ist der Einfluß der Beschattung auf die Stärkebildung recht bedeutend. Der zur Stärkebildung nötige Zucker dürfte vor allem in den oberen Halm-

---

1) B. LUCANUS, Landw. Versuchsstat., *4*, 147 (1862). — 2) STORER u. LEWIS, Zentr. Agrik.chem. (1879), p. 73. — 3) PORTELE, Landw. Versuchsstat., *32*, 241 (1885). — 4) BALLAND, Compt. rend., *106*, 1610 (1888). HÉBERT, Ann. agronom., *17*, 97 (1891). DÉHÉRAIN u. DUPONT, Compt. rend., *133*, 774 (1901). C. JANSON, Diss. (Jena 1907). BRENCHLEY u. A. D. HALL, Journ. Agric. Sci., *3*, 195 (1909). — 5) BRENCHLEY, Ann. of Botan., *26*, 903 (1912). — 6) R. W. THATCHER u. WATKINS, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 764 (1907).

teilen und Blättern erzeugt werden. Die Reifung der Frucht von Phaseolus hat PFENNINGER (1) behandelt.

Das Verhalten von abgelösten unreifen Samen, die sog. Nachreife derselben, wurde schon von LUCANUS geprüft und späterhin namentlich von JOHANNSEN (2) näher untersucht. Dieser Forscher erwähnt auch das Vorkommen von Invertin und Diastase in unreifer Gerste und Erbse.

Die Natur der in unreifen Samen auftretenden Kohlenhydrate ist mehrfach untersucht worden, ohne daß abschließende Ergebnisse zu verzeichnen wären. MUNTZ (3) fand in Roggen, Weizen, Gerste und Hafer vor der Reifung große Mengen von Lävulin oder Synanthrose. Unreifer Roggen enthielt hiervon bis 45 %. Dieses Kohlenhydrat ist geschmacklos, optisch inaktiv, nicht reduzierend und gibt bei der Hydrolyse Glucose und Fructose. Es wird von seinen Inversionsprodukten begleitet. Mit zunehmender Reife verschwindet es in dem Maße als die Stärke auftritt. Nur reifer Roggen enthielt noch etwas Synanthrose, die anderen Gräser Rohrzucker. Dextrin wurde in unreifen Samen nicht gefunden. TANRET (4) gibt sein Lävosin nicht nur von reifen Getreidekörnern an, sondern auch von verschiedenen Reifungsstadien. Dieses Kohlenhydrat ist linksdrehend, reduziert nicht, ist nicht gärfähig und wird durch Diastase nicht verändert. Nach JESSEN-HANSEN (5) sind in unreifem Roggen mindestens 5 Kohlenhydrate enthalten, die in Alkohol löslich sind: Glucose, Fructose und Rohrzucker, sodann wahrscheinlich die von SCHULZE und FRANKFURT in jungen grünen Roggenpflanzen entdeckte Secalose, endlich ein amorphes linksdrehendes Kohlenhydrat der Zusammensetzung $(C_{12}H_{22}O_{10})_2$, welches JESSEN als Apopeponin bezeichnet. Es gibt bei der Spaltung Fructose, zeigt die Probe nach SELIWANOFF, reduziert FEHLING nicht und ist unvergärbar. In Nacktgerste und Weizen kommt das Apopeponin ebenfalls vor, jedoch nicht in Avena.

Rohrzucker spielt als Intermediärstoff im Kohlenhydratstoffwechsel reifender Samen oft eine sehr wichtige Rolle und findet sich z. B. in Pisum in großen Mengen gehäuft, wo man 5—28 % des Frischgewichtes auf Rohrzucker rechnen kann und 26—53 % auf Stärke (6). PLATO (7) fand eine ausgesprochene Wirkung der Kalidüngung auf die Saccharosebildung bei Pisum, die durch folgende Zahlen illustriert wird:

	Kaligehalt 18,0		Kaligehalt 5,9	
	Unreif	Reif	Unreif	Reif
Wasser . . .	77,33	75,28	81,64	79,84
Saccharose . .	5,49	7,10	1,22	1,72
Glucose . . .	2,90	2,53	0,98	0,85

Bemerkenswert ist es, daß bei der Reifung Amylum führender Samen bisher noch kein einziges der beim Stärkeabbau entstehenden Kohlenhydrate aufgefunden werden konnte, so daß es völlig zweifelhaft bleiben muß, ob die auch in unreifen Samen vorkommende Diastase als synthetisches Enzym die Stärkebildung aus Glucose über Maltose, Dextrin, Amylodextrin katalysiert. Die einzigen Beobachtungen, die ein Licht auf

---

1) U. PFENNINGER, Ber. Botan. Ges., *27*, 224 (1909). — 2) W. JOHANNSEN, Just Jahresber. (1897), *I*, 143. — 3) A. MUNTZ, Ann. Sci. Nat. (7), *33*, 45 (1886); Compt. rend., *87*, 679. — 4) TANRET, Compt. rend., *112*, 293 (1891). — 5) H. JESSEN-HANSEN, Carlsberg Labor. Meddel., *4*, 145 (1897). — 6) FRERICHS u. RODENBERG, Arch. Pharm., *243*, 675 (1905). — 7) G. DE PLATO, Ann. staz. chim. agric. sper. Roma (2), *3*, 195 (1909).

die Genese der Stärke zu werfen imstande ist, sind die interessanten Feststellungen von MAQUENNE sowie WOLFF und FERNBACH über die Amylokoagulase (1). Nachdem MAQUENNE die an anderer Stelle bereits ausführlich gewürdigte Tatsache aufgefunden hatte, daß klarer Stärkekleister nach längerer aseptischer Aufbewahrung Klümpchen abscheidet, welche mit der Stärkecellulose der natürlichen Stärke korrespondierende Eigenschaften haben, entdeckten WOLFF und FERNBACH, daß grüne Getreidekörner eine Substanz enthalten, die diese Veränderung der löslichen Stärke bedeutend beschleunigt und welche die Eigenschaften von Enzymen besitzt. Dieses Stärke zur Ausscheidung bringende Enzym wurde als Amylokoagulase bezeichnet. Es ist auch in verschiedenen reifen und keimenden Samen, Blättern und anderen Organen nachgewiesen. Die Amylokoagulase ist also ein Katalysator der Retrogradation der Stärke oder der Umwandlung der Amylose in die früher sogenannte Amylocellulose. In einem gewissen Sinne gehört sie zu den synthetisch wirkenden Enzymen. Da die Amylokoagulase durch niedrigere Temperaturen zerstört wird als die Diastase, so kann man dem Malzauszug durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 65° wohl seine stärkekoagulierende Wirkung, nicht aber die Stärke verzuckernde Wirkung nehmen. MAQUENNE meint zwar, daß das entstehende Produkt wesentlich mit Amylocellulose zusammenfällt, die direkt keine Jodreaktion gibt, wohl aber durch Ätzalkalien leicht in jodbläuende Amylose verwandelt werden kann; doch hebt er hervor, daß voraussichtlich eine ganze Reihe verschiedener einander sehr ähnlicher Dehydratationsprodukte entstehen dürfte, die in dem Niederschlage enthalten sind.

Bei Keimblättern von Phaseolus und Lupinus albus konnte PURIEWITSCH (2) erreichen, daß sie ihren Stärkevorrat, auf einem Gipssäulchen befestigt und mit größeren Wassermengen im Kontakt, entleerten, sich aber wieder mit Stärke füllten, wenn man das Gipssäulchen in Zuckerlösung stellte. Eine Wiederfüllung künstlich entleerter Endosperme von Mais gelang jedoch nicht, sondern nur die einmalige Entleerung. Offenbar hängt dies mit der Organisation und Lebensdauer dieser Organe zusammen, da die Cotyledonen der genannten Pflanzen normal einige Zeit weiterwachsen und selbständig assimilieren, während das Grasendosperm seine Lebensfunktionen mit der Erschöpfung seiner Inhaltsstoffe durch den Embryo abschließt. Erwähnt sei noch, daß MAZÉ (3) in unreifen Samen von Mais und Pisum Acetaldehyd nachgewiesen hat, welcher in reifen Samen fehlt. Jedenfalls wird nicht, wie dieser Forscher meint, allein dadurch das Auskeimen im unreifen Zustand verhindert werden. Vielleicht hängt die Aldehydbildung mit der Zuckerveratmung zusammen. Die von ALBO (4) in unreifen Samen regelmäßig aufgefundene Substanz, die sich durch ihre Bräunung beim Zusammenbringen mit Alkali auszeichnet, ist offenbar ein aromatischer Stoff, der mit dem Kohlenhydratstoffwechsel näheres nicht zu tun hat.

---

1) MAQUENNE, Compt. rend., *137*, 88 u. 797 (1903); *138*, 49, 213 u. 375. WOLFF u. FERNBACH, Ebenda, *137*, 718 (1903); *138*, 819 (1904); Ann. Inst. Pasteur, *18*, Nr. 3 (1904); Woch.schr. f. Brauerei, *21*, Nr. 24 (1904); Compt. rend., *139*, 1217 (1904); *140*, 95 u. 1547 (1905); Ann. Chim. anal. appl., *10*, 389 (1905); Compt. rend., *144*, 645 (1907). E. ROUX, Ebenda, *140*, 943 u. 1259 (1905); *142*, 95 (1906). — 2) K. PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 69 (1898). — 3) P. MAZÉ, Compt. rend., *151*, 1383 (1910). — 4) G. ALBO, Nuov. Giorn. Botan. ital., *14*, Nr. 4 (1907).

Dreizehntes Kapitel: Der Kohlenhydratstoffwechsel unterirdischer Speicherorgane.

§ 1.

Die in unterirdischen Speicherorganen vorkommenden Zuckerarten.

Geringe Mengen von Hexosen dürften, nach den verschiedenen Befunden zu urteilen, auch in ruhenden Speicherorganen allgemein vorhanden sein, und es scheint sich meist um Glucose und Fructose zu handeln. Meist wird aber schlechthin von reduzierendem Zucker berichtet, z. B. von Gr. Kraus (1) bezüglich verschiedener Rhizome. Glucose ist z. B. vom Veratrumrhizom (2) und von der Meerzwiebel (3) angegeben; die Knollen von Manihot Glaziovii enthalten nach Peckolt (4) 2,16 % Glucose der Frischsubstanz; das Rhizom von Agropyrum repens nach Meyer (5) 0,6 % Fructose. Dort, wo große Mengen von Glucose und Fructose angegeben werden, wie von den Knollen des Farnes Nephrolepis hirsutula Presl, die nach Lieber 39 % der Trockensubstanz an diesen beiden Hexosen führen (6), wird man wohl daran zu denken haben, daß ursprünglich Saccharose vorgelegen hat. Mannit ist wiederholt in Rhizomen beobachtet, so schon von Völcker (7) bei Agropyrum repens, von anderen älteren Autoren bei Apium graveolens (8) und in der Möhre, von Power und Tutin (9) in Aethusa Cynapium. Bisweilen kommt nach Flückiger (10) auch in Aconitumknollen Mannit vor. Tschirch (11) fand Mannit im Süßholz. Die Substanz ist gewiß weiter verbreitet. Beachtenswert ist die Auffindung von Volemit in den Rhizomen von Primula officinalis, elatior und grandiflora durch Bougault und Allard, welche Substanz völlig mit dem aus Lactaria bekannten Heptit übereinstimmt (12).

Von größerem Interesse ist sodann die Entdeckung der mit Traubenzucker naheverwandten Gluconsäure als Harzsäureester in der Zuckerrübe durch Smolenski (13). Spuren von Methylpentosen, auch von Pentosen hat Requier (14) vom Scammonia-Rhizom angegeben; sie dürften auch sonst noch gefunden werden, insbesondere dort, wo Pentosen als Glucosidbestandteil vorkommen.

Von den Disacchariden ist Maltose bisher in unterirdischen Speicherorganen noch nicht gefunden, der Rohrzucker aber stellt einen überaus häufig vorkommenden und manchmal sich in großen Massen anhäufenden Reservestoff dar. Bei den Kulturvarietäten der Zuckerrübe kann nach

---

1) Gr. Kraus, Botan. Ztg. (1876), p. 623. — 2) Bullock, Amer. Journ. Pharm., *51*, 337 (1879). — 3) Braun, Ztsch. österr. Apoth.-Ver. (1878), p. 340. — 4) Th. Peckolt, Ber. pharm. Ges., *16*, 22 (1906). — 5) A. Meyer, Drogenkunde, *II*, 46 (1892). — 6) G. D. Lieber, Ber. Botan. Ges., *29*, 375 (1911). — 7) A. Völcker, Lieb. Ann., *59*, 380 (1846) identifizierte die von Pfaff, Schweigg. Journ., *33*, 252 (1821) gefundene Substanz mit Mannit. — 8) Vauquelin u. Bouchardat, Schweigg. Journ., *58*, 95 (1830) f. Daucus. Payen, Ann. de Chim. et Phys. (2), *55*, 219 (1834) f. Apium. — 9) Power u. Tutin, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 1461 (1905). — 10) Flückiger, Pharmakognosie, 3. Aufl., p. 484. — 11) Tschirch, Just Jahresber. (1898), *II*, 56. Peckolt, Ebenda (1880), *I*, 451, vermutet Mannit auch für die Knollen von Pachyrrhizus angulatus Rich. (Leguminos.). — 12) Bougault u. Allard, Journ. Pharm. et Chim. (6), *16*, 528 (1903). Bourquelot, Ebenda, *2*, 385 (1896). — 13) K. Smolenski, Ztsch. physiol. Chem., *71*, 266 (1911). 14) P. Requier, Journ. Pharm. et Chim. (6), *22*, 540 (1905).

den Zusammenstellungen von König der Saccharosegehalt bis über 16 %, in einzelnen Fällen bis 19 % der frischen Wurzel oder 90 % der Trockensubstanz betragen. Von den 9 % stickstoffreien Extraktstoffen der Möhre, die 69 % der Trockensubstanz entsprechen, dürfte gleichfalls fast alles auf Rechnung des Rohrzuckers kommen. Nach Bock enthält das Rhizom von Nephrodium Filix Mas 11 % Rohrzucker (1). Ipecacuanhawurzel führt 5 % (2), die Wurzel von Sium Sisarum 6—8 % (3), die Knollen von Batatas edulis 1,5—2 % Saccharose (4). Kleinere Mengen sind außerordentlich häufige Befunde und die folgende Zusammenstellung führt einige sichere Fälle aus der neueren Literatur an.

Urginea Scilla, Zwiebel . . .	Braun, Zeitschr. Österr. Apoth.-Ver. (1878), p. 340.
Allium Cepa, Zwiebel	Wächter, Jahrb. wiss. Botan., *45*, 232 (1908).
Dioscorea Macahiba, Knolle .	Bourquelot u. Bridel, Journ. Pharm. et Chim., *38*, 494 (1908).
Aristolochia longa	Lesueur, Ebenda (7), *3*, 399 (1911).
„ Serpentaria . . .	Lesueur, Ebenda (7), *3*, 399 (1911).
Asarum europaeum	Lesueur, Ebenda (7), *3*, 399 (1911).
Anemone Hepatica	Delattre, Journ. Pharm. et Chim. (7), p. 292. (1912),
Isopyrum biternatum, Knollen	Mac Dougal, Minnesota Bot. Stud. (1896).
Althaea officinalis, Wurzel .	Buchner, bei Flückiger, Pharmakognosie, p. 374.
Polygala Senega, Rhizom . .	Kain, Chem. Zentr. (1898), *II*, 824.
Carum Bulbocastanum, Knolle	Harlay, Bot. Zentralbl., *89*, 462 (1902).
Oenanthe crocata	Tutin, Pharm. Journ. (4), *33*, 296 (1911).
Archangelica officinalis . . .	Brimmer, bei Flückiger, p. 458.
Gentiana lutea, Rhizom, sehr viel	Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend., *121*, 750 (1900). Bridel, Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 455 (1911).
Convolvulus Scammonia . .	Requier, Ebenda (6), *22*, 435 (1905).
Ipomoea Purga	Flückiger, l. c. p. 431.
Scopolia carniolica	E. Schmidt, Apoth.-Ztg. (1894), p. 6.
Valeriana officinalis	Kromer, Pharm. Zentr. Halle, *49*, 397 (1908).

Für die Wurzel der Capparidee Maerua arenaria gibt Hooper (5) Invertzucker an, was vielleicht gleichfalls auf Saccharose als Reservestoff hindeuten wird. Viele Angaben über Saccharose findet man in Lippmanns Handbuch der Zuckerchemie, ferner bei Harlay (6), worauf verwiesen sei.

Mittels einer unvollkommenen Methode hatte schon Gr. Kraus (7) in einer Reihe von Fällen Saccharose nachgewiesen. Schulze (8) hat später in vielen Fällen durch die Strontianmethode die sichere Identifizierung erreicht. Daß man mit Invertin mikrochemisch den Nachweis von Saccharose

1) Bock, Arch. Pharm., *115*, 262 (1851). Saccharose bei Farnen: Andersen, Ztsch. physiol. Chem., *39*, 423 (1900). — 2) E. Merck, Arch. Pharm., *229*, 169. — 3) Vgl. Just Jahresber. (1899), *II*, 4. — 4) W. E. Stone, Ber. Chem. Ges., *23*, 1406 (1890). — 5) Hooper, Pharm. Journ. Transact. (1893), p. 548. — 6) Harlay, Journ. Pharm. et Chim. (6), *21*, 49 (1905). — 7) Gr. Kraus, Botan. Ztg. (1876), p. 623. — 8) E. Schulze u. Frankfurt, Ztsch. physiol. Chem., *20*, 511 (1895).

führen kann, hat sodann HOFFMEISTER gezeigt (1). Nach URBAN (2) enthalten die mittleren Zonen des Querschnittes der Zuckerrübe am meisten Saccharose, weniger die innersten und am wenigsten die Rinde. PEKLO (3) hat versucht nach dem Vorgange von SENFT mikrochemisch die Lokalisation der Saccharose mit Hilfe der Phenylhydrazinfällung zu erforschen und kam zu dem Ergebnisse, daß bei der Fortleitung des Rohrzuckers die Siebröhren hervorragend in Betracht kommen Die von WIESNER angenommene Zuckerscheide im Parenchym existiert diesem Forscher zufolge nicht. Nach einer Reihe von interessanten vererbungstheoretischen Untersuchungen (4) ist der Zuckergehalt von Beta ein treffendes Beispiel für ein chemisches Merkmal, welches der fluktuierenden Variation und dem Gesetze von GALTON unterworfen ist, und man kann offenbar durch Sonderung der reinen Linien den Zuckergehalt der Rüben durch Auslese innerhalb gewisser Grenzen verschieben.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung der Saccharose existiert besonders für die Verhältnisse der Zuckerrübe eine reiche Literatur, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (5). Zur polarimetrischen Bestimmung genügt es, aus den Organen einen Bohrpfropfen zu entnehmen, welcher ausgepreßt wird, und den Preßsaft polarimetrisch zu untersuchen (6). Invertzucker wird wohl überall den Rohrzucker begleiten und man muß darauf bei der Bestimmung Rücksicht nehmen (7). In Spargelwurzel soll nach MORSE (8) 41,43% Invertzucker vorkommen, wobei der nicht reduzierende Zucker mit Saccharose jedoch nicht identisch schien.

Raffinose oder Melitriose ist bisher nur in der Zuckerrübe und sonst in keinem anderen unterirdischen Speicherorgan aufgefunden worden. Daselbst ist sie durch LOISEAU (9) überhaupt zum erstenmal entdeckt worden und späterhin wurde der anfängliche Zweifel, ob es sich nicht um ein bei der Aufbereitung sekundär entstehendes Produkt handle, widerlegt, so daß kein Zweifel daran besteht, daß Raffinose wirklich ein nativer Pflanzenstoff daselbst ist (10). Aus konzentriertem Rübensaft fällt dieses Trisaccharid bereits nach längerem Stehen in Nädelchen aus. Die Raffinosemengen sind mitunter nur sehr gering (11). Nach SCHEIBLER kann man die Raffinose schon durch die größere Löslichkeit der Strontiumverbindung von der Saccharose abtrennen.

---

1) C. HOFFMEISTER, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 694 (1898). — 2) J. URBAN, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *32*, 17 (1907). — 3) J. PEKLO, Öster.-ungar. Ztsch. f. Zuckerindustr., *37*, 153 (1908); Sitz.ber. d. böhm. Ges. d. Wissensch. (1907), *22*, 1. — 4) ANDRLIK, BARTOS u. URBAN, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *33*, 345 (1909); *36*, 193 (1911). H. BRIEM, Wien. landw. Ztg. (1906), p. 523; Botan. Zentr., *113*, 303 (1910). — 5) Vgl. KOVAR, Österr. Ztsch. Zuckerindustr., *29*, 182 (1900). HÖGLUND, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr. (1905), p. 1048. A. HERZFELD, Ebenda (1909), p. 627; Chem. Ztg., *31*, 699 (1907). H. PELLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *23*, 1279 (1906). OPPENHEIM, Amer. Sug. Ind., *14*, 51 (1912). — 6) H. PLAHN, Zentr. Zuckerindustr. (1906), p. 283. — 7) J. URBAN, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *34*, 287 (1910). — 8) FR. W. MORSE, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 211 (1911). — 9) LOISEAU, Compt. rend., *72*, 1058 (1876). — 10) Lit. über Raffinose der Rübe: TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *18*, 26 (1885). SCHEIBLER, Ebenda, p. 1409 u. 1779. RIESCHBIETH u. TOLLENS, Ebenda, p. 2611; Lieb. Ann., *232*, 172. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *18*, 3087 (1885). SCHEIBLER, Ebenda, *19*, 2868 (1886). CREYDT, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr., *39*, 972. LINDET, Compt. rend., *110*, 795 (1890). STONE u. BAIRD, Journ. Amer. Chem. Soc., *19*, 116 (1897). HERZFELD, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr. (1906), p. 751. PIERAERTS, Chem. Zentr. (1906), *II*, 562. ZIKOWSKI, Amer. Sug. Ind., *13*, 8 (1911). — 11) STROHMER, Österr.-ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *39*, 649 (1910); *40*, VI (1911).

Ein weiteres Trisaccharid, die Gentianose, entdeckte A. MEYER (1) in dem stärke- und inulinfreien Rhizom der Gentiana lutea. Ihre chemischen Eigenschaften wurden später besonders durch BOURQUELOT (2) in Gemeinschaft mit NARDIN und HÉRISSEY aufgeklärt. BRIDEL (3) fand im Mai noch viel reduzierenden Zucker im Rhizom, im Juli waren davon nur mehr geringe Mengen vorhanden, während sich die Gentianose schon anhäufte. Im August und September erfolgt nur mehr eine leichte Vermehrung an Trisaccharid. Es kann demnach kein Zweifel bestehen, daß es sich um ein Reservekohlenhydrat handelt. Andere Gentianaarten führen gleichfalls Gentianose und Saccharose (4).

In den Knollen von Cyclamen europaeum kommt nach MICHAUD (5) ein eigentümliches Kohlenhydrat, die Cyclamose zu 11,13 % neben 2,18 % Stärke vor. Der Stoff läßt sich nach MASSON (6) durch 65 % kochenden Alkohol extrahieren, ist in seiner wässerigen Lösung linksdrehend und reduzierend, trocken sehr hygroskopisch und liefert bei der Hydrolyse nur Glucose. Jedenfalls ist dies nicht ein Disaccharid, wie ursprünglich angenommen worden war. Ein wasserlösliches linksdrehendes Kohlenhydrat ist nach MASSON (7) auch in der Wurzel von Vincetoxicum officinale enthalten; näheres über diesen Stoff ist nicht bekannt. Das Heteropterin aus der Wurzel der Malpighiacee Heteropteris pauciflora ist nach MANNICH (8) ein Derivat der Fructose und ist wohl nichts anderes als Inulin.

Die zuerst durch PLANTA und SCHULZE (9) aus den Knollen der Stachys tuberifera dargestellte Stachyose ist ein in unterirdischen Organen nicht selten vorkommendes Kohlenhydrat, insbesondere nach PIAULT (10) bei den Labiaten verbreitet, von KHOURI (11) in Eremostachys laciniata gefunden und wird wahrscheinlich noch in einer Anzahl von Fällen konstatiert werden können. Stachyose ist ein wasserlösliches Tetrasaccharid, welches krystallisiert erhalten werden kann und dessen Lösung schwach süß schmeckt, nicht reduziert und rechtsdrehend ist. Bei der Hydrolyse entstehen Glucose, Fructose und Galactose. In der Wurzel von Verbascum Thapsus fand sich das nahestehende Kohlenhydrat Verbascose, welches nach BOURQUELOT (12) mit Stachyose isomer ist. Die Lösung reduziert gleichfalls nicht und ist ebenfalls rechtsdrehend.

Zu erwähnen ist schließlich das von A. MEYER (13) in den perennierenden unterirdischen Organen und Wurzeln verschiedener Caryophyllaceen aufgefundene Lactosin. Man fällt dieses Kohlenhydrat aus dem Preßsaft mit Alkohol und benutzt zu seiner Reinigung die Fällung mit ammoniakalischem Bleiessig. Anhaltendes Kochen in einer zur Lösung unzureichenden Menge 80 %igen Alkohols am Rückflußkühler

---

1) A. MEYER, Ztsch. physiol. Chem., *6*, 135 (1882); Ber. Chem. Ges., *15*, 530. — 2) BOURQUELOT u. NARDIN, Compt. rend., *126*, 280 (1898); Soc. Biol. (10), *5*, 200 (1898); Journ. Pharm. et Chim. (6), *16*, 513 (1903). — 3) BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *3*, 294 (1911). — 4) BRIDEL, Compt. rend., *155*, 1164 (1912). — 5) G. MICHAUD, Ebenda (5), *16*, 84 (1887). RAYMAN, Chem. Zentr. (1897), *I*, 230. — 6) G. MASSON, Bull. Sci. Pharm., *18*, 477 (1912). — 7) MASSON, Ebenda (1912), p. 282. — 8) C. v. MANNICH, Ber. Pharm. Ges., *14*, 302 (1904). — 9) PLANTA u. SCHULZE, Ber. Chem. Ges., *23*, 1692 (1890); *24*, 2705 (1891). PLANTA, Landw. Versuchsstat., *35*, 478 (1888); *40*, 281. SCHULZE, Ebenda, *55*, 419 (1902). STROHMER u. STIFT, Jahresber. Agrik.chem. (1892), p. 168. — 10) L. PIAULT, Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 248 (1910). — 11) J. KHOURI, Ebenda (7), *2*, 211 (1910). — 12) BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *151*, 760 (1910). — 13) A. MEYER, Ber. Chem. Ges., *17*, 685 (1884).

liefert schließlich das Lactosin krystallinisch. Die wässerige Lösung reduziert FEHLING nicht, ist rechtsdrehend und gibt bei der Hydrolyse Galactose und vielleicht auch Glucose. Die Formel ist nach MEYER $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$. In der Wurzel von Silene inflata bildet Lactosin 20 % der Trockensubstanz oder 6,5 % der Frischsubstanz. Von Spargelwurzeln gibt TANRET(**1**) zwei wasserlösliche, sonst noch nicht angetroffene Kohlenhydrate an, die er als Asparagose und Pseudasparagose bezeichnete. Asparagose ist darin zu etwa 6—7 % enthalten. Sie krystallisiert, ihre Lösung ist linksdrehend und gibt bei der Hydrolyse Fructose und Glucose. Es dürften 15—16 Zuckerreste auf ein Molekül Asparagose kommen. Pseudoasparagose ist in Alkohol leichter löslich. Auch die unreifen Früchte enthalten diese beiden Kohlenhydrate, hingegen weder die reifen Beeren, noch die Sprosse.

§ 2.

Die Polysaccharide der Inulingruppe.

In unterirdischen Reservestoffbehältern ist eine Anzahl von Kohlenhydraten verbreitet, welche typische Reservestoffe darstellen und die Merkmale der Wasserlöslichkeit, Linksdrehung und Fructosebildung bei der Hydrolyse gemeinsam haben. Durch Alkohol sind sie alle fällbar. Eine Anzahl von ihnen zeigt bei Alkoholeinwirkung anfangs Tropfenbildung und später Erstarren der Tropfen zu charakteristischen radialgestreiften sphäritartigen Gebilden, die für die Diagnose oft gute Dienste leisten. Nach dem häufigsten Repräsentanten dieser Gruppe können diese Stoffe als „Inulingruppe“ zusammengefaßt werden. Sie sind besonders oft in größeren Mengen in den unterirdischen Speicherorganen anzutreffen, fehlen aber dort, wo sie reichlich vorhanden sind, wie bei den Compositen, auch in den oberirdischen Organen nicht, und sind anscheinend manchmal selbst im Samen in kleinen Mengen zugegen, wie die Befunde von GRAFE und VOUK für Cichorium beweisen(**2**).

Das Inulin selbst ist besonders für die Compositen und die diesen nahestehenden Gruppen der Campanulaceen, Lobeliaceen, Stylidiaceen und Goodeniaceen durch sein oft vorherrschendes und massenhaftes Vorkommen(**3**) charakteristisch, wo es die Stärke völlig vertritt(**4**). Auch die Violaceen, dann Drosophyllum enthalten Inulin(**5**); nach LUTZ(**6**) ferner eine Anzahl von Malpighiaceen, ferner endlich unter den Mono-

---

1) G. TANRET, Compt. rend., *149*, 48 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 16 (1909). — **2**) V. GRAFE u. VOUK, Biochem. Ztsch., *43*, 424 (1912). Die Angaben über Vorkommen in Samen von Aleurites moluccana, P. CHARLES, Jahresber. Agrik.-chem. (1879), p. 106, ist sehr zweifelhaft. — **3**) Vgl. H. FISCHER, Beitr. Biol. d. Pfl., *8*, 85 (1898). K. PRANTL, Das Inulin (1870). DRAGGENDORFF, Materialien z. einer Monographie d. Inulins (1870). G. KRAUS, Botan. Ztg. (1875), p. 171; (1877) p. 329. PISTONE, Just Jahresber. (1883), *I*, 114). DANIEL, Soc. Biol. (9), *1*, 182 (1889); Ann. Sci. Nat. (7), *11*, 17 (1890). KAHNS, Diss. (Kiel 1909). G. KRAUS, Ztsch. f. Botan., *1*, 532 (1909). L. RUNDQVIST, Farm. Notisblad Helsingfors (1909). Methoden: ZEMPLÉN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *6*, 23 (1912). — **4**) Die schon von PRANTL in Inulinpflanzen erwähnten „stärkeartigen Körnchen“, welche H. FISCHER für gewöhnliches Amylum ansprach, sind nach V. GRAFE und VOUK [Biochem. Ztsch., *47*, 320 (1912)] nicht mit Stärke identisch. — **5**) KRAUS, Sitz.ber. Naturf. Ges. Halle (25. Jan. 1879). BEAUVISAGE, Just Jahresber. (1888), *I*, 47. PENZIG, zit. bei FISCHER, l. c. p. 86. — **6**) L. LUTZ, Bull. Soc. Botan., *54*, 449 (1907).

cotyledonen einige Liliifloren (1). Inulin besitzt außerdem selbst unter den Algen eine beschränkte Verbreitung bei Acetabularia und den verwandten Formen Botryophora und Polyphysa (2), wo es nicht nur im Thallus, sondern auch in den reifen Sporen vorkommt.

Das Inulin wurde 1804 durch Rose (3) im Rhizom der Inula Helenium entdeckt und seine Eigenschaften wurden durch Funcke und später Gaultier de Claubry (4) genauer studiert. Seine Benennung erhielt es durch Thomson (5). Gaultier (6) fand es sodann in Pyrethrum, Payen (7) in Dahlia und Braconnot (8) in Helianthus tuberosus. Die chemische Zusammensetzung des Inulins suchten Parnell, Crookewit und Woskressensky zu bestimmen (9). Die Ausscheidung des Inulins in Sphäriten entdeckte Sachs (10) bei der Behandlung von Schnitten durch inulinreiche Gewebe mit absolutem Alkohol.

Besonders Compositenrhizome und Knollen enthalten während der Ruheperiode sehr viel Inulin. Der Literatur seien folgende Zahlen entnommen:

Artemisia vulgaris . . .	9,66%		Rundqvist, l. c.
Anacyclus Pyrethrum .	35,66%		„
„ officinarum .	26,19%		„
„ „ .	57,7 %		Koene, l. c.
Inula Helenium	44,0 %		
„ „	19,0 %	im Frühjahr	Draggendorff, l. c.
„ „	35,1 %		Rundqvist, l. c.
Arnica montana	5,55%		„
„ „	9,7 %		Draggendorff.
Helianthus tuberosus .	58,0 %		König, Zusammensetzung der Nahrungsmittel usw.
Tussilago Farfara . . .	17,4 %		Rundqvist.
Carlina acaulis	17,87%		„
Arctium Lappa	46,25%		„
„ „	58,0 %		Kellner, Landw.-Vers., *30*, 42 (1881).
Cichorium Intybus . .	18,5 %		Rundqvist.
„ „ . .	57,79%		A. Mayer, Jahresber. Agr. Chem. (1883), p. 352.
Taraxacum officinale .	39,65%		Rundqvist.
„ „ .	24,0 %	im Oktober	„
„ „ .	1,74%	im März	Draggendorff.
Scorzonera hispanica . .	31,64%		Rundqvist, l. c.

1) Leucojum: Ehrhardt, Just Jahresber. (1894), *I*, 392. Galanthus: Fischer, l. c. p. 87. Scilla: Keegan, Naturalist, *28*, 229 (1903). Canna: Dickstein, Just Jahresber. (1875), p. 828. Die von Schmidt, Ebenda (1879), *I*, 11 bei Polygonaceen beobachteten Sphärite haben mit Inulin nichts zu tun. — 2) C. v. Nägeli, Sitz.ber. Münch. Akad. (1862), *I*. Cramer, Denkschr. Schweiz. Naturf. Ges., *30*, 16 (1887). — 3) V. Rose, Gehlens Neues allgem. Journ. d. Chem., *3*, 217 (1804). — 4) Funcke, Ann. de Chim. et Phys., *76*, 98. Gaultier de Claubry, Ebenda, *94*, 200 (1815). — 5) Thomson, Système de Chim., *8*, 82. — 6) Gautier, Ann. de Chim. et Phys. (2), *8*, 101 (1818). Koene, Ebenda (2), *59*, 327 (1835). — 7) Payen, Journ. de Pharm., *7* (1823); Schweigg. Journ., *39*, 338 (1823). — 8) Braconnot, Ann. de Chim. et Phys. (2), *25*, 358 (1824). — 9) Parnell, Lieb. Ann., *39*, 213 (1841). Crookewit, Ebenda, *45*, 184 (1843). Woskressensky, Journ. prakt. Chem., *37*, 309 (1846). — 10) J. Sachs, Botan. Ztg. (1864), p. 77.

Der qualitative Nachweis von Inulin wird gewöhnlich durch die Bildung der Inulinsphärite beim Einlegen der Schnitte in absoluten Alkohol geführt oder auch durch Einlegen in Glycerin nach KRAUS. Doch hat TUNMANN (1) mit Recht auf die leicht möglichen Verwechslungen mit anderen Substanzen aufmerksam gemacht. Man kann auch die Probe mit Resorcin-HCl nach SELIWANOFF gut verwenden, doch ist eine Vorbehandlung der Ausscheidungen mit Weinsäurealkohol und längere Härtung des Inulins erforderlich.

Die früher allgemeine Auffassung der Inulinausscheidungen mit ihrem radialstrahligen Bau, ihrer Schichtung und der ausgeprägten optischen Anisotropie als wahre Sphärite ist erst in neuerer Zeit, besonders auf Grund ihrer deutlichen Quellbarkeit, von H. FISCHER in Frage gestellt worden und es sind in der Tat manche Bedenken gegen die herkömmliche Auffassung geltend zu machen. Einmal scheint es, als ob die Substanz der Inulinausscheidungen nicht einheitlich wäre, sondern als ob, ähnlich wie bei Stärke, eine größere Reihe nahe verwandter Anhydrierungsstufen kolloider Kohlenhydrate vorhanden wären. Die Inulinkugeln nehmen an Wasserlöslichkeit allmählich während des Liegens in Alkohol ab und werden schließlich von Wasser bei Zimmertemperatur nur sehr langsam gelöst, während das native Inulin in jedem Verhältnis mit Wasser sofort in Lösung gebracht werden kann. Ferner hat FISCHER hervorgehoben, daß man in dem frisch bereiteten Saft aus Dahlia- oder Helianthusknollen beobachten kann, wie sich Trübungen und Ausscheidungen bilden, die auch in viel kaltem Wasser nicht wieder löslich sind. Dies alles erinnert an die von MAQUENNE an Stärkelösungen beobachtete Retrogradation und man wird die dort gezogenen Folgerungen auch auf das Inulin übertragen können. Vielleicht sind auch die von TANRET (2) durch fraktionierte Barytfällung aus Topinamburknollen erhaltenen Kohlenhydrate der Inulingruppe, Pseudinulin, Inulenin, Helianthenin und Synanthrin nur solche Fraktionen von verschiedenen Anhydrierungsprodukten des Inulins.

Größere Mengen von Inulin gewann KILIANI (3) aus Dahliaknollen im Herbst durch Zerreiben des Materials und Auskochen desselben unter Zusatz von Calciumcarbonat. Das eingeengte Extrakt liefert durch Ausfrieren Inulinabscheidungen, die man durch nochmaliges Ausfrierenlassen und Waschen mit Alkohol und Äther schließlich rein erhält.

Das native Inulin ist in Wasser unbegrenzt löslich, in trockenem Zustand sehr hygroskopisch. Die wässerige Lösung reduziert ammoniakalisches Silbernitrat, jedoch nicht FEHLINGsche Lösung; sie gibt keine Jodreaktion und ist linksdrehend. Nach LESCOEUR und MORELL ist für Topinambur-Inulin $[\alpha]_D = -36{,}57^0$ (4). Die Bestimmung des Molekulargewichtes des Inulins ist oft versucht worden, doch sind die von KILIANI, TANRET, DÜLL, BROWN und MORRIS angenommenen Werte wohl alle zu klein und die kryoskopische Methode hat hier ebenso wie die osmotische nur sehr unsichere Werte ergeben (5). H. FISCHER schließt aus plasmolytischen Beobachtungen an inulinhaltigen Zellen, daß das Molekulargewicht etwa dem 300fachen der Fructose entsprechen dürfte. Jedoch können dem Obengesagten zufolge dies im besten Falle Mittelwerte sein, da Inulin wohl nur

---

1) O. TUNMANN, Ber. Pharm. Ges., *20*, 577 (1910). — 2) C. TANRET, Compt. rend., *116*, 514; *117*, 50 (1893). — 3) H. KILIANI, Lieb. Ann., *250*, 147 (1880). — 4) LESCOEUR u. MORELL, Compt. rend., *87*, 216 (1878); Bull. Soc. Chim., *32*, 418 (1878). — 5) TANRET, Ebenda (3), *9*, 227. KILIANI, l. c. G. DÜLL, Chem.-Ztg. (1895), Nr. 9. BROWN u. MORRIS, Jahresber. Agrik.chem. (1889), p. 369.

eine Gruppe von nahe verwandten Kohlenhydraten einer Reihe darstellen wird. Dies hat man sich auch bei der Beurteilung der Hydrolyse vor Augen zu halten. Fructose wird aus Inulin bereits beim Kochen mit Wasser abgespalten. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen das Inulin rasch und vollständig zu Fructose. Daß neben Fructose kleine Mengen von Glucose entstehen, ist wiederholt behauptet worden; doch sind die Methoden zum Nachweise so geringer Glucosemenge nicht sicher genug und dann könnte Glucose durch Umlagerung aus Fructose bei der Inulinzerstörung hervorgehen. Invertin greift nach KILIANI das Inulin nicht an, sondern nur die in keimenden Knollen und bei Pilzen vorkommende Inulase kann als das typische inulinspaltende Enzym angesehen werden. HÖNIG und SCHUBERT (**1**) haben angeblich aus Inulin verschiedene dextrinartige Produkte beim Erhitzen erhalten, die sich voneinander durch ihr Drehungsvermögen, die Wasserlöslichkeit, Alkohollöslichkeit und ihre Fällbarkeit durch $Ba(OH)_2$ unterscheiden. Auch bei der Säurehydrolyse oder Spaltung mit heißem Glycerin sollen analoge Produkte zu beobachten sein, bevor die völlige Spaltung zu Fructose eingetreten ist. Doch hält es DÜLL nicht für ausgeschlossen, daß es sich dabei nur um Reversionsprodukte handelt, wenigstens bei der Oxalsäurehydrolyse, und daß die Spaltung direkt zu Fructose führt. Die von DRAGGENDORFF (**2**) erhaltenen Fraktionen Metinulin, Lävinulin und Pyrinulin, die durch verschieden langes Erhitzen im Autoklaven erhalten waren, sind Präparate von problematischer Bedeutung und sie dürften alle Gemische von Inulin, Fructose und verschiedenen Abbau- und Reversionsprodukten gewesen sein.

Daß die bei Compositen als Inulin bezeichneten Stoffe bei verschiedenen Arten als identisch betrachtet werden können, wurde durch mehrere Arbeiten der neueren Zeit wohl zur Genüge bewiesen (**3**). Ältere Forscher hatten öfters angenommen, daß diese Substanzen nicht in allen Fällen identisch seien.

Vom Inulin sicher zu unterscheiden ist die Synanthrose (Lävulin), die gleichzeitig von LEFRANC (**4**) und POPP (**5**) in den Knollen von Helianthus tuberosus nachgewiesen worden ist. LEFRANC hatte die Substanz als „Inulose“ bezeichnet. Dieses Kohlenhydrat ist nach DIECK und TOLLENS (**6**), welche es näher untersuchten, wohl im Oktober in den Knollen zugegen, jedoch nicht mehr im Dezember, wo nur Inulin gefunden wurde. Es ist nur amorph bekannt, die wässerige Lösung ist optisch inaktiv, reduziert Fehling nicht und liefert bei der Hydrolyse Fructose. Es ist so wie das Inulin ein hochkolloidaler Stoff und wird von BÉCHAMP (**7**) in seinem Verhältnisse zum Inulin mit dem Dextrin im Verhältnis zur Stärke verglichen.

Monocotyledone Pflanzen enthalten häufig Polysaccharide, welche wie Inulin bei der Hydrolyse Fructose ergeben, jedoch sicher vom Inulin different sind. Dazu gehört zunächst das Sinistrin, von SCHMIEDEBERG in der Zwiebel von Urginea Scilla entdeckt (**8**), identisch mit dem Scillin

---

1) M. HÖNIG u. SCHUBERT, Monatsh. Chem., *8*, 529 (1887). — **2**) DRAGGENDORFF, l. c. (1870). DUBRUNFAUT, Jahresber. Chem. (1867), p. 768. VILLE u. JOULIE, Bull. Soc. Chim., *7*, 262. — **3**) TANRET, Journ. Pharm. et Chim. (5), *28*, 57 (1893). BOURQUELOT, Ebenda, p. 60. A. L. DEAN, Amer. Chem. Journ., *32*, 69 (1904). — **4**) LEFRANC, vgl. FOURNIER, Bull. Soc. Botan., *21*, 60 (1874). — **5**) G. POPP, Lieb. Ann., *156*, 181 (1871). — **6**) E. DIECK u. TOLLENS, Ebenda, *198*, 228 (1879); Journ. f. Landw., *24*, 117 (1876); *26*, 187 (1878). WEYHER VON REIDEMEISTER, Diss. (Dorpat 1880); Jahresber. Agrik.chem. (1880), p. 106. — **7**) BÉCHAMP, Bull. Soc. Chim. (3), *9*, 212 (1893). — **8**) O. SCHMIEDEBERG, Ztsch. physiol. Chem., *3*, 112 (1879).

von RICHE und RÉMONT (1). Es kommt nach A. MEYER (2) bei Liliaceen wahrscheinlich weiter verbreitet vor, auch in Laubblättern, die Stärke vertretend. Das Rhizom von Polygonatum biflorum enthält nach GORELL (3) 39,8% der Trockensubstanz an Sinistrin. Vielleicht ist mit Sinistrin identisch das Irisin aus dem Rhizom mancher Irisarten, von WALLACH (4) bei Iris Pseudacorus entdeckt, in I. sibirica durch BLEZINGER (5) gefunden, jedoch vermißt in italienischem Florentina-Rhizom. KELLER (6) erklärte das Irisin, welches bei Iris in Gesellschaft reichlicher Stärkeablagerungen vorkommt, für identisch mit Sinistrin. Jedenfalls ist Irisin aber zu vereinigen mit dem in der knolligen Halmbasis von Phleum pratense vorkommenden und auch im Rhizom von Phalaris arundinacea gefundenen Kohlenhydrat, welches EKSTRAND und JOHANSON ursprünglich als Phlein bezeichnet hatten (7). Sinistrin wie die folgenden Stoffe sind vom Inulin durch ihre viel geringere Neigung die sphäritartigen Ausscheidungen in Alkohol zu bilden, verschieden sowie auch durch ihre stärkere Linksdrehung in wässeriger Lösung. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit dem Inulin überein, auch darin, daß sie nicht durch Diastase angegriffen werden.

Eine weitere Substanz dieser Gruppe ist das von H. MÜLLER (8) als Triticin bezeichnete Reservekohlenhydrat der Queckenwurzel, mit dem sich später REIDEMEISTER befaßte (9). Es spaltet bereits mit Wasser gekocht Fructose ab. Im knolligen Rhizom der Dracaena australis findet sich nach EKSTRAND und JOHANSON ein sehr ähnlicher Stoff. Dieselben Autoren (10) gewannen aus den Rhizomen verschiedener Gräser: Trisetum alpestre, Agrostis, Calamagrostis, Festuca, Avena, ein in Sphäriten erhältliches linksdrehendes Kohlenhydrat, das Graminin. Nach HARLAY (11) enthalten die Knöllchen des Arrhenatherum bulbosum 7,5% desselben Stoffes. Graminin schmilzt bei 209°. Nach den kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von EKSTRAND und MAUZELIUS (12) wären die Formeln der angeführten Kohlenhydrate folgende: Triticin aus Dracaena $C_{36}H_{62}O_{31}$, Graminin $C_{48}H_{80}O_{40}$, Irisin $C_{96}H_{166}O_{80}$, Phlein $C_{90}H_{150}O_{75}$.

Anschließend sei noch erwähnt, daß von LIPPMANN (13) in der Rübenzuckermelasse ein amorphes wasserlösliches, bei der Hydrolyse Fructose lieferndes Kohlenhydrat nachgewiesen worden ist. Ob dieses „Lävulan", dessen Lösung stark linksdrehend ist, bereits präformiert in der Rübe vorkommt, ist nicht bekannt.

§ 3.

Stärke in unterirdischen Speicherorganen. Vorkommen von Mannan.

Stärke ist der am häufigsten vorkommende Reservestoff in Rhizomen, Knollen usw. In vielen Fällen wird sie höchstens von kleinen Mengen Rohrzucker begleitet und ist der einzige N-freie Reservestoff der Speicher-

---

1) A. RICHE u. RÉMONT, Journ. Pharm. et Chim. (5), *2*, 291 (1880). — 2) A. MEYER, Botan. Ztg. (1885), p. 490. — 3) GORELL, Just Jahresber. (1892), *II*, 378. — 4) WALLACH, Lieb. Ann., *234*, 364 (1886); Ber. Chem. Ges., *21*, 396 (1888). — 5) TH. BLEZINGER, Diss. (Erlangen 1892); Botan. Zentr., *59*, 279. — 6) H. KELLER, Botan. Zentr., *60*, 114 (1894). — 7) A. EKSTRAND u. JOHANSON, Ber. Chem. Ges., *20*, 3310 (1887). — 8) H. MÜLLER, Arch. Pharm. (3), *2*, 500 (1873). — 9) A. W. v. REIDEMEISTER, Just Jahresber. (1880), *I*, 438. — 10) EKSTRAND u. JOHANSON, l. c. (1887); Ber. Chem. Ges., *21*, 594 (1888) — 11) HARLAY, Chem.-Ztg. (1901), p. 217. — 12) A. G. EKSTRAND u. R. MAUZELIUS, Chem.-Ztg., *13*, 1302, 1337. — 13) LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *14*, 1509 (1881).

organe; in anderen Fällen ist außerdem Rohrzucker, Inulin, schleimiges Kohlenhydrat, wie Mannan, aber auch Fett, z. B. in den Knollen von Cyperus esculentus, in erheblicher Menge zugegen.

In den perennierenden Rhizomen pflegen die Stärkekörner regelmäßig eine Reihe von Lösungs- und Wachstumsvorgängen durchzumachen, und im Zusammenhange damit sind Ungleichheit der Schichten und Unterbrechung von Schichten der Körner hier sehr häufige Erscheinungen. Schon Nägeli (1) hob das Vorkommen exzentrisch gebauter Stärkekörner in unterirdischen Organen hervor und später hat Meyer (2) diese Verhältnisse sehr eingehend studiert. Meyer nennt derartige Stärkekörner „polyton", im Gegensatz zu den allseits mit geschlossenen Schichten versehenen „monotonen" Körnern von Samennährgeweben. Fälle von ausgeprägt polytonen Stärkekörnern zeigen u. a. die mehrjährigen Speichersprosse von Adoxa, die Zwiebeln von Hyacinthus, der Sproß von Pellionia. Es gibt aber auch genug typische Speicherwurzeln, -sprosse und -knollen, welche sich niemals erheblich entleeren und in denen typisch monotone Stärkekörner ausgebildet werden, z. B. in der Kartoffelknolle und im Irisrhizom. Stark polyadelphisch gebaute Stärkekörner sind bei unterirdischen Speicherorganen nicht häufig zu finden (Beispiele: Cypripedilum, Dorstenia, Arundo, Epimedium, Chiococca). Einfache und zusammengesetzte Körner können auch in demselben Organ gemeinsam vorkommen und es zeigen diesbezüglich Arten derselben Gattung Differenzen. Manchmal ist die Form der Stärkekörner in Frucht und Knolle derselben Pflanzenart sehr ähnlich (Solanum tuberosum), während in anderen Fällen, z. B. bei Nymphaea, die Körnerform in den verschiedenen Organen nicht übereinstimmt.

In der Regel zeigen die Stärkekörner in unterirdischen Speicherorganen chemisch völlig normales Verhalten, d. h. geben die gewöhnliche blaue Jodreaktion und bestehen zum größten Teil aus der löslichen Amylose, β-Amylose Meyers, und zum geringeren Teile aus Amylocellulose. Die Stärkekörner der Marantaknollen führen nach Meyer relativ sehr viel Amylocellulose. Rotfärbung durch Jod beobachtete Mac Dougal (3) bei den Stärkekörnern der Knollen von Isopyrum biternatum, Hušek bei den Amylumkörnern in der Wurzelhaube von Allium Cepa (4).

Über die Verbreitung von Stärke in unterirdischen Speicherorganen finden sich sehr zahlreiche Angaben in Nägelis umfassendem Werke. Die Gruppen von Farnpflanzen, Monocotyledonen, Eleutheropetalen und Sympetalen, in deren unterirdischen Organen reichlich Stärke vorkommt, sind so zahlreich, daß hier eine Übersicht zu weit führen würde und auf Nägelis Angaben verwiesen werden darf. Interessant ist es, daß unter gewissen Bedingungen Stärke in Speicherorganen auftritt, wo sie normal sonst fehlt. So ist es bekannt, daß bei der Zuckerrübe infolge von Spaltenbildung im Gewebe bei abnorm reichem Zuckergehalt Stärke vorkommt (5). Molliard (6) fand, daß die sonst stärkefreien Radieschenwurzeln in Nährlösung gezogen reichlich Amylum ablagern. Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, wie stark die Steigerung der Stärkeablagerung zunimmt, wenn Pflanzen aus dem wilden Zustand in Kultur genommen werden. Peckolt (7) konstatierte, daß wilde holzige Manihotwurzeln nur 5,193%

---

1) Nägeli, Stärkekörner (1858), p. 391. — 2) A. Meyer, Stärkekörner (1895), p. 189. — 3) D. T. Mac Dougal, Minnesota Botan. Stud. (March. 1896). — 4) G. Hušek, Botan. Zentr., *90*, 549 (1902); Sitz.ber. Kgl. böhm. Ges. d. Wiss. Prag (1902). — 5) Peklo, Ztsch. f. Zuckerindustr. Böhmen, *33*, 438 (1909). — 6) Molliard, Compt. rend., *139*, 885 (1904). — 7) Th. Peckolt, Ber. Pharm. Ges., *16*, 22 (1906).

Amylum enthielten, während dieselben nach vierjähriger Kultur 13,469% Amylum aufwiesen, wobei sich gleichzeitig der Blausäuregehalt verminderte. Bei unseren Kulturrassen hat sich diese Steigerung des Stärkegehaltes vielleicht zur erblichen Eigenschaft entwickelt.

Beziehungen zur Stärkeablagerung im Samennährgewebe sind für die Stärkebildung in Rhizomen nicht aufzufinden. Oft wird im Samen reichlich Fett, im Rhizom aber reichlich Amylum gespeichert.

Die Reindarstellung der Stärke erfolgt nach A. MEYER durch Auswaschen des zerriebenen Materials mit Wasser, Absetzenlassen und wiederholtes Waschen mit ammoniakhaltigem, schließlich mit reinem Wasser. Das westindische Arrow-Root aus den Knollen der Maranta arundinacea ist ein sehr reines Produkt, welches für biochemische Zwecke vollständig rein erhalten werden kann. FERNBACH nimmt an, daß Stärke aus Kartoffelknollen immer organisch gebundenen Phosphor enthält (**1**).

Hinsichtlich der quantitativen Bestimmung der Stärke in unterirdischen Speicherorganen sei die von BAUMERT und BODE (**2**) ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Kartoffelstärke namhaft gemacht. Die lufttrockenen feingemahlenen Knollen (3 g) werden mit 50 ccm kalten Wassers digeriert, dann mit einer neuen Portion von 50 ccm Wasser 3½ Stunden bei drei Atmosphären erhitzt; sodann wird verdünnt, aufgekocht, ein gemessener Anteil hiervon mit NaOH versetzt, unter Zusatz von feinflockigem Asbest mit Alkohol gefällt und durch eine Asbeströhre filtriert. Der Niederschlag wird in HCl gelöst, durch Alkohol wieder gefällt. Es wird neuerlich filtriert, der Rückstand mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Endlich wird verascht und der Gewichtsverlust als Stärke in Rechnung gebracht. Man findet so in Kartoffeln 62,30—62,52% der Trockensubstanz an wirklicher Stärke. Auch die polarimetrische Stärkebestimmung nach LINTNER hat man auf die unterirdischen Speicherorgane angewendet (**3**).

Praktisch kann man den größten Teil der Zahl für stickstoffreie Extraktstoffe in den älteren Analysen bei reichlicher Gegenwart von Stärke als Amylum rechnen. Ohne weitere Zahlenbelege hier beizubringen, sei bemerkt, daß in stärkereichen Rhizomen und Knollen ein Gehalt der Trockensubstanz von über 60% und der Frischsubstanz von 6—7% an Stärke nichts Seltenes ist.

Als Dextrane wurden gummiartige Kohlenhydrate bezeichnet, welche bei der Hydrolyse Glucose liefern. Ein solches Dextran wurde in der Zuckerrübe aufgefunden (**4**). Auch beschrieb YOSHIMURA (**5**) einen analogen Stoff aus den Wurzelknollen von Colocasia antiquorum.

Von Mannose ableitbare Reservekohlenhydrate, die also als Mannane zu bezeichnen sind, haben sich in den unterirdischen Speicherorganen von Monocotyledonen mehrfach auffinden lassen. Im Rhizom von Hydrosme (Amorphophallus) Rivieri var. Konjaku (Araceae) wurde Mannan zu 50% der Trockensubstanz durch TSUJI (**6**) konstatiert. KINOSHITA und TSUKAMOTO (**7**) fanden, daß hier sowohl ein mit Wasser zu einem Schleim lösliches wie ein in Wasser unlösliches Mannan vorkommt. Nach PARKIN (**8**) ist

---

1) A. FERNBACH, Compt. rend., *138*, 428 (1903). — **2**) G. BAUMERT u. H. BODE, Ztsch. angewandt. Chem. (1900), p. 1074. — **3**) FR. SCHUBERT, Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *40*, VI (1911). — **4**) SCHEIBLER u. DÜMICHEN, Jahresber. Agrik.chem. (1890), p. 250. — **5**) K. YOSHIMURA, Coll. Agr. Bull. Tokyo, *2*, 207 (1895). — **6**) C. TSUJI, Landw. Versuchsstat., *44*, 436 (1894). O. LOEW, Ebenda (1895), p. 433. — **7**) KINOSHITA, Bull. Coll. Agr. Tokyo, *2*, 206 (1895). M. TSUKAMOTO, Chem. Zentr. (1897), *I*, 933. — **8**) PARKIN, Botan. Ztg. (1901), *II*, 303.

ein Mannan als Reservestoff in Liliumzwiebeln vorhanden. Die Schleimzellen der Orchideen endlich, deren anatomische Verhältnisse durch Hartwich (1) und Birger (2) studiert worden sind, enthalten schleimige Kohlenhydrate, die in manchen Fällen, wie bei Herminium Celluloseschleime sind, die der Zellmembran entstammen, in anderen Fällen hingegen aus Zellinhaltstoffen entstehen. Gans und Tollens (3) fanden, daß bei der Hydrolyse von Salepschleim Glucose und Mannose entstehen. Hingegen zeigt das Ausbleiben der Schleimsäurebildung nach Oxydation mit HNO_3, daß Galactane abwesend sind. Salepschleim ist in Wasser löslich, ist nach Pohl (4) durch Na_2SO_4, $MgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ auszusalzen, wodurch man fraktionierte Fällungen von verschiedenen Kohlenhydraten des Salepschleimes darstellen kann. Nach Draggendorff (5) enthalten die Orchideenknollen 48 % Schleim, 27 % Stärke und 1 % Zucker. Orchideenmannan wird nach Hérissey (6) durch ein Enzym aus Leguminosensamen (Seminase) hydrolysiert.

Von Mannan spaltenden Enzymen ist bislang nichts bekannt geworden. Sie finden sich im Tierreiche bei niederen Tieren (Gastropoden) und werden bei höheren Tieren vermißt (7).

Durch Politis (8) ist die Angabe gemacht worden, daß im Schleim von Orchideen, z. B. der Knollen von Orchis Morio, und ferner auch bei Bromeliaceen, wie Bletia, Pitcairnia und Billbergia, Glykogen vorkommt. Doch ist diese auffallende Verbreitung des Glykogens noch zu bestätigen.

Galactan ist wohl im Althaeaschleim vorhanden, da derselbe, mit HNO_3 oxydiert, Schleimsäure liefert. Dieser Schleim ist im Inhalte dünnwandiger Zellen enthalten, welche im stärkereichen Parenchymgewebe zerstreut liegen. Althaeaschleim ist unlöslich in Kupferoxydammoniak und gibt keine Reaktion mit Jodjodkalium oder Chlorzinkjodlösung. Buchner fand in Althaeawurzel 35 % Schleim und 37 % Stärke (9). Seignette gab an (10), daß die Knollen von Stachys affinis Bge. 75 % Galactan enthalten, womit wahrscheinlich die Stachyose gemeint war. Ungewiß ist es hinsichtlich der von Bourquelot und Hérissey (11) erwähnten Schleimsubstanz aus den Gentianarhizomen, die bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose liefert, ob es sich im Sinne dieser Autoren um einen pektinartigen und nicht in Lösung gehenden Zellwandbestandteil handelt oder um einen Reservestoff. Die gleiche Frage ist auch bezüglich des von Lippmann (12) in der Zuckerrübe nachgewiesenen Galactans noch offen.

Eine wirkliche Reservecellulose, welche in Form von Zellwandverdickungen auftritt, ist nach den Angaben von Schellenberg, sowie Schulze und Castoro (13) in dem untersten Halminternodium von Molinia coerulea

---

1) C. Hartwich, Arch. Pharm., *228*, 563 (1890). — 2) S. Birger, Arkiv f. Botan., *6*, Nr. 13 (1907). — 3) Gans u. Tollens, Ber. Chem. Ges., *21*, 2150 (1888); Lieb. Ann., *249*, 254 (1888). Hilger, Ber. Chem. Ges., *36*, 3199 (1903). Vgl. auch Payen, Compt. rend., *25*, 380 (1847). — 4) J. Pohl, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 151 (1889). — 5) Zit. in Flückiger, Pharmakognosie, 3. Aufl., p. 347. — 6) Hérissey, Compt. rend., *134*, 721 (1902). — 7) Vgl. Gatin, C. r. Soc. Biol. (20. Mai 1905). — 8) J. Politis, Atti Accad. Linc. Rom. (5), *20*, II, 431 (1911). — 9) Flückiger, Pharmakognosie (1891), p. 374. — 10) A. Seignette, Bull. Soc. Botan. (1889), p. 189. — 11) Bourquelot u. Hérissey, Journ. Pharm. et Chim., *8*, 49 (1898). — 12) Lippmann, Ber. Chem. Ges., *20*, 1001 (1887). — 13) H. C. Schellenberg, Ber. schweiz. botan. Ges. (1897), VII. Schulze u. Castoro, Ztsch. physiol. Chem., *39*, 318 (1903).

enthalten, wo sie im Markparenchym auftritt. Bei Hydrolyse liefert sie Xylose, Fructose und Glucose. Auch für Phleum wurde eine Hemicellulose angegeben (1).

§ 4.
Veränderungen der Kohlenhydratreserven während der Ruhezeit von Speicherorganen.

So wie in den holzigen oberirdischen Achsenteilen während der Winterruhe auf Kosten des vorhandenen Vorrates an Kohlenhydraten Bildung von Fett erfolgt, so finden wir auch in Knollen und Rhizomen Veränderungen der aufgestapelten Kohlenhydrate infolge niederer Temperaturen, welche hier allerdings, soweit bekannt, nicht in Fettbildung, sondern nur in einer Überführung von Stärke in Rohrzucker bestehen.

Hiervon ist bisher übrigens nur ein einziger Fall, das Süßwerden der Kartoffeln infolge von niederen Temperaturen, näher untersucht, eine altbekannte Erscheinung, welche früher direkt auf das Erfrieren der Knollen bezogen wurde (2). PAYEN (3) war der Ansicht, daß die Vegetation bereits vor der Kältewirkung ihren Anfang genommen habe und daher die Zuckerbildung eingetreten sei. Nachdem auch neuere Arbeiten (4) hierin keine wesentlichen Aufklärungen gebracht hatten, gelang es 1882 MÜLLER-THURGAU (5) zu zeigen, daß die Zuckerbildung mit pathologischen Erfrierungsvorgängen nichts zu tun hat, sondern Temperaturen von 0—6° C vollständig ausreichen, um das „Süßwerden" der Knollen hervorzurufen. Die Erscheinung ist übrigens nicht bei allen Kartoffelsorten gleich intensiv ausgeprägt. Wichtig ist ferner der von MÜLLER konstatierte Umstand, daß der Versuch an im Herbst frisch ausgegrabenen Knollen nicht gelingt, sondern erst an Knollen, welche nach der Ernte mindestens einmonatliches Lagern überstanden haben. Es hängt die in Rede stehende Erscheinung demnach unstreitig mit dem Vegetationsrhythmus und der Ruheperiode der Kartoffelpflanze zusammen. Bei Temperaturen oberhalb 9° C tritt das Süßwerden überhaupt nicht ein. Bringt man bereits süß gewordene Knollen in höhere Temperatur, so verschwindet der Zuckergehalt wieder. MÜLLER führte den Nachweis, daß die Zuckerbildung nur auf Kosten der vorhandenen Stärke erfolgen kann. Die Zuckeranhäufung währt unter Umständen mehrere Monate hindurch und kann so weit gehen, daß 3% des Frischgewichtes der Knollen oder 12% der Trockensubstanz aus Zucker bestehen. Bringt man die süß gewordenen Kartoffeln wieder in gewöhnliche Temperatur zurück, so werden nach MÜLLER-THURGAU bei 20—30° C 80%, nach BERSCH (6) 62% des gebildeten Zuckers wieder in Stärke zurückverwandelt. Daß Lagern bei gewöhnlicher Temperatur Zuckerbildung in der Regel nicht erzeugt, haben auch Versuche von SAARE (7) erwiesen.

Der Zucker, welcher beim Süßwerden der Kartoffeln entsteht, ist nach MÜLLERS Feststellungen besonders Rohrzucker.

---

1) FREAR, CARTER u. BROWNE, Pennsylv. Agr. Exp. Stat. Annual Rep. (1905). — 2) Vgl. z. B. MEYEN, Jahresber. physiol. Botan. (1838), p. 120. — 3) PAYEN, Compt. rend., *6*, 275 (1838). BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft in ihrer Beziehung zur Chemie, *1*, 256. Deutsche Übersetzung von GRÄGER (1851). — 4) Z. B.: PAGEL u. MAERCKER, Biedermanns Zentr. (1877), *11*, 263. — 5) MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrb., *11*, 744 (1882); *14*, 909 (1885); Flora, *101*, 309 (1910); *104*, 387 (1912). APPLEMAN, Botan. Gaz., *52*, 306 (1911); vgl. auch MARCACCI, Just Jahresber. (1891), *I*, 47. — 6) W. BERSCH, Chem. Zentr. (1896), *II*, 1121. — 7) O. SAARE, Ztsch. Spiritusindustr. (1885), p. 454.

Die Bildung von Zucker aus Stärke bei Einwirkung niederer Temperaturen auf ruhende Speicherorgane ist gewiß eine sehr verbreitete Lebenserscheinung und wurde auch an anderen Objekten (z. B. Brassica) konstatiert [PAGEL und MAERCKER (1)]. ROSENBERG (2) berichtete in neuerer Zeit über winterliches Verschwinden der Stärke in Knollen. Umfassende Untersuchungen hierüber sind gewiß wünschenswert und würden wahrscheinlich auch zeigen, inwiefern die Vermutung berechtigt ist, daß die niedere Temperatur bei geeigneten Objekten Anwachsen der Fettbildung auf Kosten der Reservestärke auszulösen imstande ist.

§ 5.

Die Resorption der Reservekohlenhydrate beim Austreiben von Speicherorganen.

Wenn nach Ablauf der Ruheperiode von Rhizomen, Zwiebeln usw. das Wachstum der Pflanze wieder aufs neue anhebt, so geschieht bekanntermaßen die Materialbeschaffung für die Lebenstätigkeiten auf Kosten der im Speicherorgan angehäuften Reservestoffe in derselben Weise wie das Wachstum der Keimpflanzen auf Kosten der Stoffe des Samennährgewebes eine Zeit hindurch unterhalten wird. In Versuchen von PURIEWITSCH (3) entleerten sich denn auch Zwiebelschuppen von Allium oder Hyacinthus, Rhizomstücke von Curcuma, Iris, Rudbeckia, Speicherwurzeln von Ranunculus asiaticus, auf Gipsblöckchen befestigt, in das umgebende Wasser genau so, wie es bei isolierten Endospermen zu beobachten war. Nach quantitativ erfolgter Entleerung war es durch Einstellung in Zuckerlösung andererseits möglich, die Wiederanfüllung der Speichergewebe mit Stärke zu erreichen.

Im natürlichen Laufe der Vegetation geht die Entleerung der Reserven sehr oft nicht so weit, daß der ganze Vorrat erschöpft wird. Die neu ausgetriebenen Blattsprosse führen bald wieder so viel an Kohlenhydrat zu, daß neuerlich ein Überschuß an Assimilaten über den Verbrauch resultiert. Diese biologischen Verhältnisse drücken sich darin aus, das teilweise bereits korrodierte Amylumkörner neue sekundäre Schichtenkomplexe anlagern, wie A. MEYER des näheren in seinen biologischen Monographien von Dieffenbachia, Adoxa und Pellionia ausgeführt hat. In anderen Fällen hat das Speicherorgan nach vollendeter Entleerung seine Rolle ebenso ausgespielt, wie es bei Samennährgeweben die Regel ist, und es vollzieht sich in der folgenden Vegetationsperiode die Speicherung in einem neu angelegten Organ, wie es uns die Wurzelknollen der Erdorchideen vor Augen führen. Für die Zuckerrübe gab GIRARD (4) an, daß der Zuckervorrat nicht merklich alteriert wird, wenn die Vegetationsverhältnisse Schwankungen unterliegen oder neue Blätter gebildet werden.

Auf den gesamten Ursachenkomplex beim Austreiben, welcher nicht nur in chemischen und physikalischen Einflüssen, die direkt einwirken, sondern auch in der Vorgeschichte des Organs, in den vererbten Organisationseigentümlichkeiten zu suchen ist, kann hier unmöglich eingegangen werden. Soweit stoffliche Momente in Betracht kommen, sei erwähnt,

---

1) PAGEL u. MAERCKER, Biedermanns Zentr. (1877), *II*, 263. — 2) O. ROSENBERG, Botan. Zentr., *66*, 337 (1896). — 3) PURIEWITSCH, Ber. Botan. Ges., *14*, 207 (1896); Jahrb. wiss. Botan., *31*, 1 (1898). — 4) A. GIRARD, Compt. rend., *102*, 1489 (1886).

daß nicht die Masse der gespeicherten Stoffe die Wachstumsenergie beim Austreiben bestimmt, sondern der Zusammenhang offenbar ein sehr weiter ist (**1**). Bei den durch LUBIMENKO (**2**) erwähnten Beeinflussungen der Verarbeitung der Vorratstoffe durch sehr schwaches Licht, welches die Kohlensäureassimilation an sich noch nicht ausreichend erhält, mögen chemische Prozesse wohl noch nicht als wesentlich bestimmendes Moment in Betracht kommen. Die Untersuchungen von MÜLLER-THURGAU und SCHNEIDER-ORELLI (**3**) über den Einfluß des Vorerwärmens durch kurze Zeit auf den Stoffumsatz bei Kartoffelknollen und Convallariakeimsprossen haben ergeben, daß hierdurch sicher der Vorgang der Kohlenhydratumsetzung getroffen wird, namentlich tritt eine viel geringere Saccharosespeicherung bei nachheriger Lagerung bei 0° ein, als bei nicht erwärmten Knollen. Diese Wirkung ist ganz analog dem Zustande im Frühling, wo die Knollen ebenfalls die Saccharosespeicherung beim Einkühlen nicht mehr zeigen.

Die Vorgänge der Stärkeresorption austreibender Knollen und Rhizome sind sehr oft näher studiert worden und es läßt sich hier leicht das Verschwinden der Amylummassen und das Auftreten von Zucker verfolgen. Daß hierbei amylolytische Enzyme in Betracht kommen, wußten schon PAYEN und PERSOZ. BARANETZKY (**4**) konstatierte die Anwesenheit von Diastase in dem Rhizom von Iris, in Batatenknollen, in austreibenden Stöcken von Daucus und Brassica. Das amylolytische Enzym wurde besonders reichlich in den den entstandenen Keimtrieben benachbarten Teilen der Speicherorgane gefunden (**5**). Ruhende Kartoffelknollen enthalten aber auch bereits Diastase, was BARANETZKY noch nicht nachweisen konnte, später jedoch durch GRÜSS (**6**) und MÜLLER-THURGAU (**7**) dargetan wurde. Weitere Angaben über Diastasebefunde betreffen Raphanus (**8**), Dioscorea (**9**) und andere Fälle, von denen nur noch die Zuckerrübe erwähnt sei, die wiederholt mit positivem Erfolge auf Diastase geprüft worden ist (**10**).

Die bei dem Austreiben der Knollen und Zwiebeln aus der Stärke entstehenden Zwischenprodukte sind noch wenig untersucht. LECLERC DU SABLON (**11**) gibt an, daß bei Ficariaknollen die Stärke von April bis Mai in Dextrin übergeht, letzteres weiter in Zucker, so daß im Sommer etwa die Hälfte der Reserven aus Zucker besteht. Dann nimmt die Amylummenge wieder zu. Nach MARCACCI (**12**) ist in treibenden Kartoffelknollen reichlich Saccharose enthalten. Die Stärkelösung schreitet relativ rasch vor, so daß in Knollen mit 3—4 cm langen Trieben bereits etwa ein Neuntel der vorhanden gewesenen Stärke verbraucht ist (**13**).

Die Angaben, daß Rhizomtriebe Diastase sezernieren und z. B. Triebe von Cynodon beim Durchwachsen von Kartoffelknollen durch Enzymwirkung

---

1) Vgl. P. CHRISTENSEN, Bull. Acad. Danemark (1908). — **2**) W. LUBIMENKO, Compt. rend. (13. Mai 1907). — **3**) MÜLLER-THURGAU u. SCHNEIDER-ORELLI, Flora, *101*, 309 (1910); *104*, 387 (1912). — **4**) BARANETZKY, Die stärkeumbildenden Fermente (1878), p. 17, 30, 57. A. MAYER, Journ. f. Landw., *48*, 67 (1900). — **5**) A. PRUNET, Compt. rend., *115*, 751 (1892); *114*, Nr. 19 (1892). — **6**) J. GRÜSS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 388 (1894). — **7**) MÜLLER-THURGAU, l. c. (1910), p. 369. — **8**) SAIKI, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 469 (1906). — **9**) BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim., *38*, 494 (1908). — **10**) GONNERMANN, Chem.-Ztg., *19*, Nr. 80 (1895). MATTHYSEN, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1912), p. 137. ROBERTSON, IRVINE u. DOBSON, Biochem. Journ., *4*, 258 (1910). — **11**) LECLERC DU SABLON, Compt. rend., *126*, 913; *127*, 968 (1898). — **12**) A. MARCACCI, Just Jahresber. (1891), *1*, 47. Verarbeitung der Wurzelreserven von Asparagus beim Austreiben: WICHERS u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *58*, 101 (1910). — **13**) KRAMER, Zentr. Agrik.chem. (1881), p. 717.

das Gewebe auflösen (**1**), dürfen als widerlegt betrachtet werden (**2**). Es ist auch kaum richtig, daß bei dem Hervorbrechen der Seitenwurzeln die jungen Organe auf das Muttergewebe durch Enzyme lösend wirken, und nicht einmal junge Keimwurzeln sind nach wiederholten Untersuchungen imstande, Diastase nach außen hin auszuscheiden oder tun dies wenigstens nur in Ausnahmefällen (**3**). Daß Bacterienwirkung bei der Stärkelösung in Rhizomen in Betracht kommt, ist eine ältere, gewiß ganz unrichtige Angabe (**4**).

Invertin ist in unterirdischen Speicherorganen mehrfach nachgewiesen, so vor allem in der Zuckerrübe (**5**), in Dioscoreaknollen (**6**) und in Hepatica (**7**). Es wird natürlich überall vorkommen müssen, wo Rohrzucker umgesetzt wird. Maltase ist durch ROBERTSON und IRVINE in Wurzel und Blatt der Zuckerrübe gefunden worden und auch Emulsin soll dort gebildet werden, ein Ferment, welches durch DELATTRE außerdem von Hepaticarhizomen angegeben wird.

Die Resorption des Inulins in Speicherorganen findet natürlich ebenfalls auf enzymatischem Wege statt, was schon DRAGGENDORFF vermutet hatte. Es gelang aber erst GREEN (**8**), die Existenz des fraglichen Enzyms in austreibenden Topinamburknollen und anderen Inulin führenden Objekten sicherzustellen. Vor Beginn des Austreibens war das Enzym noch nicht ohne weiteres in Aktion zu bringen, wohl aber nach Anwendung einer gelinden Säurewirkung, weswegen an die Existenz eines Profermentes gedacht worden ist. Inulase wirkt in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung am besten, wie Diastase. Längere Einwirkung von Säure oder Alkali macht sie unwirksam. Das aus Inulin entstehende Produkt ist Fructose. Intermediärprodukte sind nicht mit Sicherheit bekannt. Immerhin könnten das von DRAGGENDORFF beschriebene Lävinulin (**9**) oder das lösliche Inulin (Inuloid), das POPP (**10**) in unreifen Knollen von Helianthus tuberosus und Dahlia gefunden hatte, dazu gehören. Beide Stoffe sind schon beim Kochen mit Wasser leicht zu Fructose zu hydrolysieren. Die Barytverbindung des Inuloids soll nur nach Alkoholzusatz fällbar sein. Inulase wird von ROBERTSON und IRVINE auch für Zuckerrübe, also ein inulinfreies Objekt, angegeben, wo sie nur in der Wurzel vorkommen soll. Inulase ist ein Enzym, welches wohl bei niederen Tieren gefunden wurde, jedoch den höheren Tieren fehlt (**11**). Bei der künstlichen Entleerung von inulinhaltigen Rhizomstücken der Rudbeckia digitata beobachtete PURIEWITSCH, daß die gleichzeitig daselbst vorkommende Stärke erst nach Verschwinden des Inulins angegriffen wird.

§ 6.

Die Ausbildung der Reservekohlenhydrate in Speicherorganen.

Im natürlichen Lebensgange der Speicherorgane findet Entleerung und Neufüllung, wenigstens partiell, so oft statt, als Vegetationsperioden beginnen und enden. Auch künstlich lassen sich solche vieljährige

---

1) VAN TIEGHEM, Traité de Botan. (1884), p. 157. — **2**) PRUNET, Rev. gén. Botan. (1891), p. 166. — **3**) CZAPEK, Jahrb. wiss. Botan., *29*, 376 (1896). H. WOHLLEBE, Diss. (Leipzig 1911). Hingegen H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *96*, 17 (1887). — **4**) Vgl. MEYER, Just Jahresber. (1886), *I*, 134. — **5**) MATTHYSEN, l. c. GONNERMANN, Ztsch. Ver. Rübenzuckerindustr., *38*, 667 (1898). RUHLAND, Jahrb. wiss. Botan., *50*, 205 (1911). — **6**) BOURQUELOT u. BRIDEL, l. c. — **7**) DELATTRE, Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 292 (1912). — **8**) J. R. GREEN, Ann. of Botan., *1*, 223 (1888). — **9**) Vgl. auch JOULIE, Bull. Soc. Chim, *7*, 262. — **10**) POPP, Lieb. Ann., *156*, 190. — **11**) H. BIERRY, Biochem. Ztsch., *44*, 402 (1912).

Speicherorgane beliebig oft entleeren und zur Neufüllung bewegen. Die aufzuspeichernden Stoffe werden in manchen Fällen aus „Wanderstoffen" erst im Speicherorgan selbst formiert, wie man dies von der Stärke voraussetzen muß, die in den Reservestoffbehältern aus zugeführtem Zucker entsteht. In anderen Fällen scheint der fertige Reservestoff schon in den oberirdischen Organen aufzutreten und sich ohne Bildung von intermediären Produkten im Speicherorgan anzusammeln. So dürfte es beim Inulin der Compositen geschehen (1) und auch bei der Saccharose, wenigstens in bestimmten Fällen und teilweise, anzunehmen sein.

Nach den Angaben von ANDRLIK und URBAN (2) findet die lebhafteste Zuckerbildung in der Rübenpflanze Mitte Juli statt, wo 100 g Krauttrockensubstanz täglich 4,3—4,8 g Zucker bilden, während im Beginne der Zuckerbildung nur 0,5—1,0 g formiert werden. In den Untersuchungen von STROHMER, BRIEM, STRAKOSCH findet sich ausführlich behandelt, wie sehr der Prozeß der Zuckerbildung in der Wurzel von der Ausbildung des Blattapparates sowie von dem Lichtgenusse der Pflanzen (3) abhängt. In der Wurzel ist nach DE VRIES (4) der Kopf ärmer an Rohrzucker als der Körper. Der letztere enthält den meisten Zucker in seinem dicksten Teil, und zwar in den mittleren Gewebeanteilen des Querschnittes. Die zentral und peripher gelegenen Querschnittsanteile enthalten wieder weniger Saccharose. Im Kopf der Rübe finden sich noch Stärke und reduzierender Zucker. Ob man von diesem Befunde auf eine in der Wurzel lokal stattfindende Bildung von Rohrzucker aus zugeführtem Invertzucker schließen darf, bleibe dahingestellt. Sicherlich kann man nach älteren (5) und den erwähnten neueren Angaben von STROHMER, BRIEM und STRAKOSCH sowie auch RUHLAND (6) annehmen, daß in den Laubblättern von Beta reichlich Rohrzucker vorhanden ist, also wohl dort entsteht, sowie daß auch im Stengel Saccharose in reichlicherer Quantität als Invertzucker vorkommt. STROHMER und seine Mitarbeiter sowie STEPHANI (7) stehen deswegen auf dem Standpunkte, daß der Rohrzucker größtenteils fertig gebildet in die Wurzel einwandert und dort gespeichert wird, eine Auffassung, welche ich bereits in der ersten Auflage dieses Werkes als möglich hingestellt habe (Bd. I, S. 375). Die Einwendungen, welche RUHLAND gegen diese Auffassung erhoben hat, stützen sich einmal auf den Nachweis von Invertin, welches in allen Teilen der Zuckerrübenpflanze gefunden wird (8) sowie auf die Überlegung, daß bei einem reichlichen Gehalt der Wurzel an Saccharose schwerlich das nötige Konzentrationsgefälle für den osmotischen Strom aus den Blättern zustandekommen könne. Die Untersuchung der Permeabilität des Plasmas in den Blattzellen von Beta hat gewisse Unterschiede hinsichtlich Glucose und

---

1) H. VÖCHTING, Sitz.ber. Berlin. Akad., *34*, 705 (1894). H. FISCHER, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *8*, 92 (1898). V. GRAFE u. VOUK, Biochem. Ztsch., *43*, 424 (1912). — 2) K. ANDRLIK u. URBAN, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *33*, 83 (1908); *34*, 335 (1910). — 3) FR. STROHMER, Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *35*, 23 (1906); *37*, 18 (1908); *40*, I u. VI (1911); Wiesner-Festschrift, p. 479 (Wien 1908). S. STRAKOSCH, Wien. Akad., *116*, I, 155 (1907); Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *35*, 1 (1906); *41*, II (1912); Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1907), p. 1057. — 4) H. DE VRIES, Landw. Jahrb. (1879), p. 417. — 5) A. GIRARD, Compt. rend., *97*, 1305 (1884); *99*, 808 (1885); *102*, 1324, 1489 u. 1565 (1886); *103*, 72 u. 159 (1886). — 6) W. RUHLAND, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1912), p. 1; Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *41*, 713 (1912); Jahrb. wiss. Botan., *50*, 200 (1911). — 7) W. STEPHANI, Kühn-Archiv, *1*, 107 (1911). — 8) GONNERMANN, l. c. (1898). STOKLASA, Hofmeisters Beitr., *3*, 493 (1903). RUHLAND, l. c.

Saccharose zutage gefördert, die jedoch nach meiner Meinung zu gering sind, um eine Verwertung in unserer Frage zu finden. Ich glaube nicht, daß sich bisher eine Entscheidung zu ungunsten der Rohrzuckerwanderung ergeben hat. Betreffs der Einwände RUHLANDs gegen die Anwendung des von MAQUENNE (1) angeführten Prinzipes, daß der niedrigere osmotische Druck der Saccharoselösungen im Vergleich zu gleichkonzentrierten Glucoselösungen ein Agens bei dem Zuströmen des Traubenzuckers nach den Orten der Umformung zu Rohrzucker darstellt, ist zu sagen, daß ich l. c. selbst hervorgehoben habe, daß die Saccharosebildung in den Blättern die Bedeutung dieses Faktors sehr herabsetzt. Ein Konzentrationsgefälle kann aber, wie ich gleichfalls bereits angeführt habe und worauf RUHLAND nicht weiter zurückkommt, durch Zellsubstanzen der Wurzel gesetzt werden, welche Saccharose leichter lösen, analog der von HOFMEISTER und SPIRO so genannten „physikalischen Selektion" (2), die bei der Adsorptionsspeicherung von Farbstoffen in gequollenen Leimplatten den ausschlaggebenden Faktor spielt. Inwieweit das nachgewiesene Invertin mit dem Rohrzuckertransport in Beziehung steht, läßt sich derzeit nicht sagen, wie überhaupt die ganze Frage, die vielleicht mehr praktisches als theoretisches Interesse besitzt, noch einer gründlichen Durcharbeitung bedarf. STOKLASA (3) hat auf die Bedeutung der Kalidarreichung für die Zuckerbildung bei Beta aufmerksam gemacht. Daß Kali die Saccharosebildung sehr fördert, hat man aber auch bei reifenden Samen gesehen (vgl. p. 451). Die Hypothese von STOKLASA, daß OH'-Ionenwirkungen hierbei im Spiele sind hätte zur Voraussetzung, daß Natrondüngung in gleicher Weise wirkt, was nicht der Fall zu sein scheint.

Bezüglich der Entwicklungsgeschichte der Stärkekörner in Speichersprossen sei nochmals auf die erwähnten monographischen Studien A. MEYERs verwiesen, wo sich viele Angaben über die hierbei stattfindenden Wachstumsvorgänge finden. In den Untersuchungen von VRIES (4) über den Transport von Kohlenhydraten in neuangelegte Kartoffelknollen wurde gezeigt, inwiefern ältere Knollen einen Teil ihrer Reservematerialien an jüngere Reservestoffbehälter abtreten und nach Erschöpfung der Mutterknolle die assimilatorische Tätigkeit der Blätter die jungen Knollen mit Reservestoffen versieht. Der Gang des Stoffwechsels der heranreifenden Kartoffelknollen wurde durch KREUSLER (5) und von HUNGERBÜHLER (6) verfolgt; der letztgenannte Autor gibt für den Gang der Stärkespeicherung während des Sommers folgende Zahlen in Prozenten der Trockensubstanz:

	23. Juni	30. Juni	7. Juli
Reduzierender Zucker	6,40	0,33	0,72
Nach Inversion reduzierender Zucker . .	—	4,50	4,69
Stärke	56,7	61,3	66,3

PRUNET (7) fand, daß die Reservestoffe der Kartoffel sich besonders in der Nähe der vorderen Knospen ablagern, die später auch bei der Keimung besonders rasche Entwicklung zeigen. Daß in unreifen Kartoffelknollen tatsächlich reichlich Saccharose vorkommt, haben SCHULZE und SELIWA-

---

1) L. MAQUENNE, Compt. rend., *121*, 834 (1896); Ann. agron., *22*, 5 (1896). BRASSE, Ebenda, *12* (1886). — 2) FR. HOFMEISTER, Arch. exp. Pathol., *28*, 210 (1898). K. SPIRO, Über physikal. Selektion: Habilit.-Schrift (Straßburg 1897). — 3) J. STOKLASA, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *15*, 711 (1912). — 4) VRIES, Landw. Jahrb. (1878), p. 591. Vgl. auch Befunde von A. GIRARD, Compt. rend., *116*, 1148 (1893). — 5) U. KREUSLER, Just Jahresber. (1886), *I*, 157. — 6) F. HUNGERBÜHLER, Landw. Versuchsstat., *32*, V, 381 (1886). — 7) PRUNET, Rev. gén. Botan., *5*, 49 (1893).

NOFF (1) erwiesen. Auch hat LECLERC DU SABLON (2) Saccharose bei der Stärkespeicherung in Orchideenknollen (Ophrys) vorgefunden.

Die Inulinspeicherung in Reservestoffbehältern ist noch wenig bekannt. Nach den erwähnten Untersuchungen von VÖCHTING und H. FISCHER wird wenigstens ein Teil des Inulins bereits fertig, oder als ein dem Inulin sehr nahestehender Stoff, den Knollen aus den oberirdischen Teilen zugeführt. Jugendliche Knollen von Dahlia und Helianthus enthalten aber auch viel Fructose und optisch inaktive, leicht in Fructose überzuführende amorphe Kohlenhydrate, wie Lävinulin [DRAGGENDORFF (3)] und Inuloid [POPP (4)].

Inwieweit die Beobachtung von H. FISCHER (5), daß der Preßsaft aus halbwüchsigen Topinamburknollen, welcher deutlich Zuckerreaktion zeigt, nach einiger Zeit ruhigen Stehens keinen Zucker mehr nachweisen läßt, zum Verständnis der Kondensation des Zuckers zu Inulin verwertbar sein kann, ist noch nicht näher untersucht.

Vierzehntes Kapitel: Der Kohlenhydratstoffwechsel in Sproßorganen und Laubknospen.

§ 1.

In Sprossen vorkommende Kohlenhydrate.

Als Speichergewebe für Kohlenhydrate in holzigen Stämmen fungiert das Phloemparenchym mit den phloemständigen Markstrahlen; wenn noch vorhanden, meist auch das primäre Rindenparenchym; im Holze die Xylemstrahlen und die Parenchymzellgruppen des Holzes. A. FISCHER (6) sowie STRASBURGER (7) haben gezeigt, daß im Bedarfsfalle selbst wasserleitende Elemente, die Tracheiden und Gefäße, wenigstens temporär als Behälter und Transportwege für Zucker in Stämmen herangezogen werden. Gelöste Stoffe, welche mit dem aufsteigenden Wasserstrom befördert werden können, vermögen auch in plasmaleeren Zellen zu ruhen und zu wandern, während natürlich die Entstehung der Stärkekörner an die Gegenwart von Protoplasma und plasmatischer Organe der Zelle geknüpft ist. Vielleicht gilt überhaupt für die Enzymwirkungen ähnliches, wenn auch noch zu untersuchen bleibt, wie weit etwa sezernierte Enzyme in tote Zellen der Umgebung vordringen können.

Man kennt eine ganze Reihe von Zuckern und Kohlenhydraten als Reservestoffe der oberirdischen holzigen Achsenteile, und diese Stoffe zeigen in ihrem biochemischen Verhalten weitgehende Übereinstimmung mit dem, was von unterirdischen Speicherorganen in den vorangehenden Kapiteln dargelegt wurde.

---

1) E. SCHULZE u. SELIWANOFF, Landw. Versuchsstat., *34*, 403 (1888). — 2) LECLERC DU SABLON, Compt. rend., *125*, 134 (1897). — 3) DRAGGENDORFF, Mater. z. Monogr. d. Inulin (1870); ferner DUBRUNFAUT, Jahresber. d. Chem. (1867), p. 768. VILLE, JOULIE, Bull. Soc. Chim., *7*, 262. — 4) POPP, Lieb. Ann., *156*, 190. — 5) FISCHER, l. c. p. 93. — 6) A. FISCHER, Botan. Ztg. (1888), p. 405; Ber. Botan. Ges., *4* (1886); Jahrb. wiss. Botan., *22*, 73 (1890). — 7) STRASBURGER, Bau u. Verrichtung d. Leitungsbahnen (1891), p. 877.

Mannit kommt in holzigen und krautigen Sprossen vielleicht öfter vor, als in Rhizomen und Knollen. Vor allem ist Mannit typisch bei den Oleaceen, z. B. Olea, Fraxinus, Jasminum, in der Rinde zu finden (1), bei Evonymusarten (2), im Cambialsaft der Fichte (3), in der Zimtrinde (4), in der Rinde von Canella alba (5, und von Warburgia Stuhlmanni (6), bei Genipa brasiliensis Mart. (7) und bei Basanacantha spinosa (8); außerdem noch in der Rinde von Platanus orientalis (9). Nach TOLLENS (10) enthält frischer Saft aus Asparagus-Sprossen keinen Mannit, wohl tritt aber nach einigem Stehen darin Mannit auf. Wahrscheinlich spielen hierbei bereits mikrobische Zersetzungsprozesse eine Rolle (11).

Dulcit wurde von einer Reihe von Beobachtern in der Rinde vieler Evonymusarten konstatiert (12), ebenso bei Celastrusarten und Schaefferia. MONTEVERDE (13) berichtet, daß der Dulcit in Evonymuszweigen während der Winterruhe aus den Geweben verschwindet, analog der Stärke in anderen Fällen, wahrscheinlich in Verbindung mit Fettbildung.

Die Befunde FISCHERS zeigen, daß viele Bäume in ihrem Holze selbst zur Winterszeit viel Zucker enthalten, so daß man hier die Hexosen mit zu den Reserven zählen darf. Doch soll nach den, allerdings nicht quantitativen, Untersuchungen FISCHERS der Glucosegehalt im Winter allgemein kleiner sein. Traubenzucker darf gewiß als allgemein verbreitet gelten, wenn man sich auch meist damit begnügt hat, den Zuckernachweis auf die Reduktionsprobe zu beschränken. Besonders in saccharosereichen und stärkearmen Sprossen kommt regelmäßig viel reduzierender Zucker vor, voraussichtlich Invertzucker. So ist es im Zuckerrohr, wo neben Saccharose stets Invertzucker vorhanden ist, nach BEESON (14) in den Knoten weniger als in den Internodien. Ganz junges Zuckerrohr enthält nach PRINSEN-GEERLIGS (15) etwa 3,5 % Gesamtzucker, alle drei Zuckerarten zu gleichen Teilen. In den jungen Teilen des reiferen Rohres waren 17,3 % Gesamtzucker, wobei sich Fructose, Glucose und Saccharose verhielten wie 1 : 3 : 82. Im völlig reifen Rohr kann die Fructose ganz verschwinden, ja selbst der gesamte reduzierende Zucker, wie WILEY (16) für manche Fälle konstatieren konnte. Ähnlich liegen wohl die Verhältnisse für Zea Mays, Panicum (17) und andere Gramineen, unter diesen besonders bei den Bambuseen, deren Sprosse nach einer Untersuchung von MIYAKE und TADOROKO (18) keine Stärke, wohl aber 50 % der Trockensubstanz an reduzierendem Zucker und Saccharose enthalten, unter denen Traubenzucker am reichlichsten vertreten zu sein

---

1) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., *91*, 255 (1854). Jasminum: J. VINTILESCO, Journ. Pharm. et Chim. (6), *25*, 373 (1907); *29*, 336 (1908). — 2) PASCHKIS, Pharm. Zentr. Halle, *25*, 193 (1884). — 3) KACHLER, Monatsh. Chem., *7*, 410 (1886). — 4) HANUŠ u. BIEN, Ztsch. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, *12*, 395 (1906). — 5) W. MEYER u. REICHE, Lieb. Ann., *47*, 234 (1843). — 6) W. LENZ, Ber. Pharm. Ges., *20*, 351 (1910). — 7) KWASNIK, Chem.-Ztg., *16*, 109 (1892). — 8) GRÜTZNER, Arch. Pharm., *233*, 1 (1895). — 9) JANDRIER, Just Jahresber. (1893), *II*, 461. — 10) B. TOLLENS, Journ. f. Landw., *59*, 429 (1911). — 11) E. BUSOLT, Ebenda, *60*, 393 (1912). — 12) BORODIN, Just Jahresber. (1890), *II*, 299. HÖHNEL, Ebenda (1900), *II*, 42; Chem. Zentr. (1900), *I*, 869. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 1040 (1912). — 13) MONTEVERDE, Just Jahresber. (1892), *I*, 442. — 14) BEESON, Amer. Chem. Journ., *16*, 454. — 15) PRINSEN-GEERLIGS, Chem.-Ztg., *20*, 721 (1897). — 16) H. W. WILEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 855 (1903). — 17) Zea: ISTRATI u. OETTINGER, Compt. rend., *128*, 1115 (1899); Chem. Zentr. (1900), *I*, 43. Panicum: PERROT u. TASSILLY, Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 740 (1908). — 18) K. MIYAKE u. TADOROKO, Journ. Coll. Agric. Sapporo, *4*, 251 (1912).

scheint. Vom Stamme der Xanthorrhoea Preissii gibt MANN (1) 50,87 % Kohlenhydrate bei 9,19 % Wassergehalt an, worunter 10,25 % reduzierender und 15,86 % nicht reduzierender Zucker waren. Auch junge Zweige von Taxaceen wurden als Glucose und Saccharose führend angegeben (2). Der Saft von Betula soll nach. LENZ (3) keine Glucose, wohl aber Fructose enthalten.

Die Saccharose ist in Stämmen nicht selten in erheblicher Menge angesammelt.

Der Zucker aus dem Safte der Palme Arenga saccharifera hat nach den Analysen von DÉON (4) einen Gehalt von 87,97% Saccharose, 1,53% Glucose und 0,18% Fructose, womit die Angaben von KENDALL übereinstimmen (5). Reichlicher Rohrzuckergehalt ist ferner bekannt von dem Safte der Stämme mancher Ahornarten, wie Acer saccharatum Marsh., barbatum Michx., Floridanum Chapm., grandidentatum Nutt. in Nordamerika (6). Reiner Ahornsaft enthält nach WILEY (7) keine Spur von reduzierendem Zucker. Nach MEILLÈRE (8) ist in der Rinde von Quillaja Saponaria Saccharose zugegen und das dort früher angegebene Lactosin ist nur mit Saponin verunreinigter Rohrzucker gewesen. Beim Weinstock fanden ROOS und THOMAS (9) in den ersten 12 Wochen des Wachstums Saccharose in Blättern und Holz, später aber hauptsächlich Glucose. MARTINAND (10) fand, offenbar in späteren Lebensstadien, bei Vitis nur in der Wurzel sehr wenig, im Stamm gar keine Saccharose, wohl aber reichlich in Blatt und Fruchtfleisch, während Invertin in allen Organen nachzuweisen war. Saccharose fand sich sodann in Ranunculaceen (11), Coniferen und häufig überhaupt bei Monocotyledonen. Agavensaft enthält 9,55% Zucker (12). Bei Gräsern ist Saccharose der gewöhnlichste Reservestoff. Frisches Zuckerrohr enthält nach VANDESMET (13) 12—18% Rohrzucker und bis 0,7% reduzierenden Zucker. In den einzelnen Halmteilen (ein Halm wog durchschnittlich 4,4 kg, war 48 mm dick und 2,6 m hoch) war an Zucker enthalten:

	Weiße Spitze 0,4 m	Oberer Teil 0,525 m	Mittlerer Teil 1,05 m	Unterer Teil 0,525 m
Saccharose . .	1,914%	7,790%	14,055%	14,700%
Glucose . . .	2,367%	0,945	0,207%	0,175%

Der Stengel von Sorghum saccharatum enthält nach WACHTEL (14) im unteren und mittleren Stengelteile 15,3% Rohrzucker, im oberen 16,9%. Im Sorghumzucker selbst fand HOUCK (15) 92% Saccharose und 4,5% Glucose. Daß auch der Maisstengel viel Rohrzucker enthält, ist schon lange bekannt (16). Panicum stagninum führt 10% Rohrzucker und 7%

---

1) E. A. MANN, Journ. Soc. Chem. Ind., *25*, 1076 (1906). — 2) CH. LEFÈBVRE, Arch. Pharm., *245*, 493 (1907). — 3) W. LENZ, Ber. Dtsch. Pharm. Ges., *19*, 332 (1909). — 4) P. H. DÉON, Bull. Soc. Chim. (2), *32*, 125 (1879). — 5) KENDALL, Chem. Zentr. (1910), *I*, 1622. BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *20*, 193 (1904). — 6) W. TRELEASE, Missouri Botan. Gard., 5. Ann. Rep. (1894), p. 88. HAMILTON, Tropenpflanzen, *13*, 419 (1909). — 7) WILEY, Chem. News, *51*, 88 (1885). LINDET, Chem. Zentr. (1905), *I*, 827. — 8) MEILLÈRE, Bull. Soc. Chim. (3), *25*, 141 (1901). — 9) ROOS u. THOMAS, Compt. rend., *104*, 593. — 10) MARTINAND, Ebenda, *144*, 1376 (1907). — 11) REMEAND, Soc. Biol., *61*, 400 (1906). — 12) HOUGH, Botan. Ztg. (1909), *2*, 88. — 13) VANDESMET, Zentr. Agrik.chem. (1878), p. 295. Ferner H. WINTER, Botan. Zentr., *47*, 46 (1891). KOBUS, Med. Proefstat. Ost-Java (1897). — 14) A. v. WACHTEL, Zentr. Agrik.chem. (1880), p. 344. Vgl. auch F. MEUNIER, Biederm. Zentr. (1880), p. 629. — 15) HOUCK, Pharm. Journ. Transact. (1884), p. 969. — 16) Vgl. PALLAS, Compt. rend., *2*, 461 (1836).

Invertzucker (PERROT und TASSILY). Daß in Bambusen reichlich Saccharose vorkommt, wurde schon erwähnt. Bei Mais, auch bei Panicum, fand man nach Kastrierung eine starke Zuckeransammlung im Halm (1).

Raffinose wurde bisher nur in jungen Zweigen und Blättern von Taxus und verwandten Coniferengattungen gefunden (2). Stachyose kommt nach VINTILESCO (3) neben Mannit in der Rinde von Jasminum vor. Von Interesse ist die Auffindung der Glucuronsäure durch DMOCHOWSKI und TOLLENS (4) in den Sproßteilen des Blumenkohls.

Die Bedeutung der Stärke als Reservestoff in Baumstämmen wurde schon 1835 durch TH. HARTIG (5) gebührend hervorgehoben. Manche Stämme, wie es von den Sagopalmen und Cycas bekannt ist, enthalten zu gewissen Lebensperioden außerordentlich viel Stärke. Das Mark der Palme Medemia nobilis enthält 66 % Amylum (6).

HARTIG wußte bereits, daß die Stärkevorräte der Bäume (Fagus) nur zum kleinen Teile sofortige Verwendung im Frühling finden und daß eine erhebliche Abnahme von Reserven nur bei sehr reichlicher Samenproduktion eintritt. An anderer Stelle wurde bereits der winterlichen Abnahme der Stärke und deren Überführung in Fett gedacht. Die Schwankungen des Gehaltes an Stärke und Zucker hat besonders LECLERC DU SABLON (7) in einer Reihe von Arbeiten behandelt. So ergaben sich für Castanea folgende Zahlen in Prozenten der Trockensubstanz:

	Zucker:		Stärke:	
	Stamm	Wurzel	Stamm	Wurzel
11. Januar	4,0	1,9	20,7	25,3
26. Februar	4,3	4,7	20,4	21,0
28. März	2,7	3,3	18,8	21,4
20. Mai	2,3	3,1	17,6	16,7
22. Juni	2,1	3,6	18,3	18,2
27. Juli	2,6	3,6	18,5	20,7
12. September	2,2	1,8	23,7	28,5
19. Oktober	2,2	1,6	24,2	27,5
22. November	3,2	1,1	21,5	27,8
26. Dezember	3,7	1,9	19,3	25,4

Während sich bei den laubwechselnden Bäumen das Stärkemaximum im Herbst ergab, liegen die Verhältnisse bei immergrünen Holzpflanzen nach demselben Autor verschieden. So haben Eiche und Pinus austriaca ihr Maximum zu verschiedenen Jahreszeiten, Pinus im Mai das Maximum und für Anfang Juli das Minimum. Evonymus japonica hat ein Stärkemaximum im März. Über die Verhältnisse der Stärke in Obstbäumen, besonders Holz und Rinde des Birnbaumes haben MANARESI und TONEGUTTI Mitteilungen gemacht. Während die Rinde hier 7,41 % Amylum enthielt, wies das Holz 3,07 % auf (8). Diese Arbeiten enthalten auch nähere methodische Angaben über die Stärkebestimmung

---

1) E. HECKEL, Compt. rend., *155*, 686 (1912). — 2) HÉRISSEY u. LEFÈBVRE, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 56 (1907); Arch. Pharm., *245*, 493 (1907). — 3) VINTILESCO, Journ. Pharm. et Chim. (6), *29*, 336 (1909). — 4) DMOCHOWSKI u. TOLLENS, Journ. Landw., *58*, 27 (1910). — 5) TH. HARTIG, Journ. prakt. Chem., *5*, 217 (1835). Auch FAMINTZIN u. BORODIN, Botan. Ztg. (1867), p. 385. RUSSOW, Botan. Zentr., *13*, 272 (1883). GREBNITZKY u. BARANETZKY, Ebenda, *18*, 157 (1884). — 6) GALLERAND, Compt. rend., *138*, 1120 (1904). — 7) LECLERC DU SABLON, Ebenda, *135*, 866 (1902); *140*, 1608 (1905); Rev. gén. Botan., *18*, Nr. 205 (1906). — 8) MANARESI u. TONEGUTTI, Staz. sper. agr. ital., *43*, 705, 714, 758 (1910).

in holzigen Achsen. Über die Stärke im Periderm hat PIROTTA Angaben gemacht (1). Die Stärkebewegung während des ersten Lebensjahres von Holzpflanzen hat für Acer HÄMMERLE (2) näher verfolgt. Die besonders morphologisch viel untersuchte und erwähnte Stärkescheide in der primären Rinde krautiger Sprosse ist nach USSLEPP (3) nicht als eine Leitungsformation, sondern als ein Depot aufzufassen, welches wohl mit dem Wachstum der Leitbündel in Beziehung zu bringen ist.

Inulin kommt auch bei holzigen Compositen vielfach als Reservestoff vor (4). Nach PENZIG ist dieses Kohlenhydrat auch im Stamm des Drosophyllum lusitanicum anwesend (5). ETTI (6) meinte, daß die in Dahlia- und Helianthusknollen neben Inulin vorkommende Synanthrose oder das Lävulin auch in der Eichenrinde vorkomme. Daß dies nicht der Fall ist, geht schon aus der Angabe hervor, daß das Eichenrindenlävulin bei der Hydrolyse außer Fructose noch Glucose liefert. Der Stoff ist optisch inaktiv, amorph, nicht süß schmeckend.

Reservecellulosen dürften nach den Beobachtungen von SCHELLENBERG (7) als Reservestoffe in Holzpflanzen eine viel größere Rolle spielen als man bisher meist angenommen hatte. Sowohl die Zellwände der primären Rinde als die Membranen der Leptomparenchymzellen sind bei vielen Holzgewächsen im Winter stark verdickt und lassen im Frühling deutliche Auflösungserscheinungen erkennen. Weniger bestimmt ist die Bedeutung der als Hemicellulosen anzusprechenden Membranbestandteile in den unverholzten Innenlamellen der Libriformfasern, die aber nach SCHELLENBERG gleichfalls Lösungserscheinungen zeigen können. Über die Chemie dieser Stoffe ist noch sehr wenig bekannt. STORER (8) betrachtet auch die im Holze und in der Rinde der Bäume vorkommenden Pentosane allgemein als Reservematerial. Die Menge derselben ist allerdings erheblich, doch ist es noch unbekannt, in welchem Ausmaße sie wirklich verbraucht werden können. Nach anderweitigen Analogien hätte man wohl für die Arabane, nicht aber für die Xylane die Rolle von Reservestoffen in Anspruch zu nehmen. Über Mannane und Galactane in holzigen Achsen ist noch sehr wenig bekannt.

Freie Mannose gibt TSUKAMOTO (9) als exzeptionellen Befund in den Blattstielen der Hydrosme Rivieri var. Konjaku an, was anhangsweise hier erwähnt sei.

§ 2.

Resorption und Bildung der Reservekohlenhydrate in Sproßorganen.

Auf diesem Gebiete überwiegen bisher weitaus die anatomisch-physiologischen Untersuchungen gegenüber dem chemisch-analytischen Wissensmaterial. Selbst die immer wiederkehrenden Angaben über Vorkommen von Kohlenhydratenzymen sind hier nur spärlich. So werden

---

1) PIROTTA, Malpighia, *3*, 61 (1889). — 2) HÄMMERLE, Ber. Botan. Ges., *19*, 538 (1901). — 3) K. USSLEPP, Beihefte botan. Zentr., *26*, I, 341 (1910). Sonst TONDERA, Sitz.ber. Wien. Ak., *118*, I, 1581 (1909). V. GRÉGOIRE, Ann. Soc. Sci. Bruxell., *34*, 5 (1910). — 4) G. KRAUS, Botan. Ztg. (1877), p. 333. H. FISCHER, Beitr. Biolog. d. Pfl., *8*, 89 (1898). — 5) PENZIG, Unters. üb. Drosophyllum, Diss. (Breslau 1877). — 6) C. ETTI, Ber. Chem. Ges., *14*, 1826 (1881). — 7) H. C. SCHELLENBERG, Ber. Botan. Ges., *23*, 36 (1905). Vgl. auch LECLERC DU SABLON, Rev. gén. Botan. (Sept. 1904). POTTER, Ann. of Botan., *18*, 121 (1904). — 8) F. H. STORER, Bull. Bussey Inst. Boston, *2*, 386, 437 (1897 u. 1900). — 9) TSUKAMOTO, Bot. Mag. Tokyo, *10*, Nr. 116, p. 74 (1896).

Invertin von Vitis (1), Maltase von Bambu-Schößlingen (2) angegeben, als vereinzelte Untersuchungsresultate. Über die Diastase von Baumzweigen hat BUTKEWITSCH (3) eine der wenigen Untersuchungen mit moderner chemischer Methodik geliefert, in der das Auftreten der Stärkehydrolyse in chloroformierten Zweigen bei höherer Temperatur bei Unterbrechung der Winterruhe behandelt wird, und auch über Darstellungsversuche des Enzyms berichtet wird. Diastase ist von KATO in den stärkefreien Bambu-Schößlingen gleichfalls angetroffen worden. Nach PURIEWITSCH (4) bildet auch bei Zweigen der Austritt des Zuckers resp. Verbrauch der Reserven den Anstoß zur vollständigen Entleerung der gespeicherten Stoffe, und man kann z. B. durch Einstellen von Lindenzweigen in Wasser künstlich einen großen Teil der Reservestoffe als Glucose in das Wasser übertreten lassen und so eine Entleerung des Zweiges herbeiführen. Das Material, welches die anatomische Methodik geliefert hat, ist naturgemäß nur qualitativer Art und bezieht sich auf die Feststellung der leitenden Bahnen, als welche, wie oben erwähnt, im Notfall auch die wasserleitenden Gefäße und Tracheiden in Anspruch genommen werden; ferner auf den Einfluß der Reservekohlenhydrate auf die Bildung neuer Gewebe, auf den cambialen Zuwachs und die Jahrringbildung (5). Auch der Zusammenhang mit der Bildung anderweitiger Stoffe des Stammes, so der reichlich vorhandenen Gerbstoffe mit den Reservematerialien, ist untersucht worden, allerdings bisher ohne bestimmtes Ergebnis (6). KLEINSTÜCK (7) gab an, im Cambialsafte Formaldehyd nachgewiesen zu haben und bringt diesen Stoff mit der Zellhautablagerung in den neuen Geweben in Beziehung. Vor allem wäre jedoch der Nachweis von Formaldehyd durch sichere Methoden zu erbringen, nachdem die qualitativen Reaktionen sämtlich nicht verläßlich sind.

Ausgedehnte Beobachtungen über den Gang der Reservestoffverarbeitung und Verteilung bei Nadelhölzern und Fraxinus findet man in Arbeiten von H. BAUER (8), wo die Verhältnisse in den vier Hauptstadien während des jährlichen Vegetationsganges behandelt werden. Das Zuckerrohr mit den Umwandlungsprozessen der Saccharose und Stärke ist durch PRINSEN-GEERLIGS (9) ausführlich studiert worden, und von Interesse sind endlich die Versuche von LECLERC DU SABLON (10) über den Einfluß von Ringelungen auf den Stofftransport, die zu verschiedenen Jahreszeiten ausgeführt und von Analysen der betreffenden Stammteile begleitet wurden.

Sehr häufig untersucht wurde die Zusammensetzung des zu den jungen Trieben aufsteigenden „Frühjahrssaftes" der Bäume, dessen Zucker-

---

1) MARTINAND, Compt. rend., *144*, 1376 (1907). — 2) KATO, Ztsch. physiol. Chem., *75*, 465 (1911). — 3) W. BUTKEWITSCH, Biochem. Ztsch., *10*, 314 (1908). — 4) K. PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 29 (1898). — 5) Vgl. hierzu A. WIELER, Ebenda, *18*, 70 (1887); Tharander forstl. Jahrb., *47*, 172 (1897). JOST, Botan. Ztg. (1893), p. 89 (dort die ältere Literatur nachzusehen). R. HARTIG, Botan. Ztg. (1892), p. 177. LUTZ, Fünfstücks Beitr., *1*, 19 (1895). Ferner E. WOTCZAL, Botan. Zentr., *41*, 99 (1890). TH. MÜLLER, Botan. Zentr., *39*, 31 (1889). J. PÄSSLER, Tharander forstl. Jahrb., *2*, 652 (1893). Für Bambusa: SHIBATA, Journ. Coll. Sci. Imp. Un. Tokyo, *13*, Pt. III, 427 (1900). HARTIG, Botan. Ztg. (1862), p. 73. O. REICHARDT, Landw. Versuchsstat., *14*, 323 (1871). — 6) Z. B.: RENVALL, Beihefte botan. Zentr., *28*, I, 282 (1912). — 7) KLEINSTÜCK, Ber. Chem. Ges., *45*, 2902 (1912). — 8) H. BAUER, Naturwiss. Ztsch. Forst- u. Landw., *8*, 457 (1910); *9*, 409 (1911). — 9) H. C. PRINSEN-GEERLIGS, Arch. Java Suiker Ind. (1908), p. 267. — 10) LECLERC DU SABLON, Rev. gén. Botan., *18*, 5 (1906); *19*, 465 (1907); Compt. rend. (5. Juni 1905).

gehalt bereits von VAUQUELIN (1800) (1) festgestellt wurde. Spätere Analysen des Birkensaftes rühren von GEISELER (2) her. Von den neueren Arbeiten sind zunächst die Untersuchungen des Frühjahrssaftes von Betula alba und Acer platanoides durch SCHROEDER (3) zu erwähnen; dieser Autor fand im Birkensaft nur Fruchtzucker, keinen Rohrzucker, während der Ahornsaft nur Saccharose enthielt. Sowohl in verschiedenen Baumhöhen als zu verschiedenen Zeiten entnommen, wies der Saft verschiedenen Zuckergehalt auf. Bei der Birke war der Saft aus den Bohrlöchern des oberen Baumteiles zuckerärmer, während beim Ahorn im Gegenteile der Saft daselbst zuckerreicher war als in den unteren Partien des Stammes. Der Birkensaft zeigte maximal 1,92%, minimal 0,34% Zuckergehalt. Bei Acer lagen die Grenzen zwischen 3,71% und 1,15%. Bei Acer Negundo fand HARRINGTON (4) im April den Rohrzuckergehalt des Saftes etwa 2,4%, während Acer saccharinum und rubrum 5,15% resp. 2,81% Saccharose aufwies. Für Birke und Hainbuche stellte HORNBERGER (5) einschlägige Untersuchungen an. Der Betulasaft war der zuckerreichere. Der Zuckergehalt nahm vom Beginn der Untersuchung an erst zu, sodann wieder ab. In den oberen Teilen erwies sich diesmal der Saft des Baumes viel zuckerreicher.

Die Bildung der Reservekohlenhydrate in Stämmen ist nach biochemischen Methoden wohl noch kein einziges Mal in ausführlicherer Weise studiert worden und Angaben über den Gang dieses Prozesses fehlen noch vollständig.

§ 3.
Die Verhältnisse in Laubknospen.

Auch die Laubknospen sind während ihrer winterlichen Ruhezeit reichlich mit Reservestoffen erfüllt, von denen besonders die Stärke in ihrer Verteilung in den Knospengeweben durch SCHROEDER (6) und in den erwähnten Arbeiten A. FISCHERS studiert worden ist. Geradeso wie bei den Achsenorganen teils periodische Erscheinungen mit erblicher Grundlage, andererseits direkte Einflußnahme äußerer physikalischer Bedingungen auf die Stoffbewegung wirksam sind, so ist es auch bei den Laubknospen selbst, deren periodische Erscheinungen von BERTHOLD (7) behandelt wurden. FISCHER zeigte, wie auch bei Knospen die Stärkebildung durch Wärmezufuhr auf Kosten des vorhandenen Fettes während der Ruheperiode erzielt werden kann. Man kann bei Knospen wie bei anderen Reservestoffbehältern durch Einstellen in Wasser die selbsttätige Entleerung herbeiführen.

Außer Glucose, Fructose, Stärke, welche auch hier weit verbreitete Reservematerialien darstellen, wäre als erwähnenswertes Vorkommnis Reservecellulose anzuführen, die von SCHAAR (8) in den Knospentegumenten von Fraxinus nachgewiesen worden ist. Jedoch steht die chemische Untersuchung der hier vorhandenen und beim Austreiben resor-

---

1) VAUQUELIN, Crells Ann. (1800), *I*, 406; Ann. de Chim., *31*. Die übrige ältere Literatur bei TREVIRANUS, Physiologie, *I*, 417. — 2) GEISELER, Journ. prakt. Chem., *11*, 437 (1837). BRANDES, Ebenda, p. 440. — 3) J. SCHROEDER, Jahrb. wiss. Botan., *7*, 261 (1869); Landw. Versuchsstat., *14*, 118 (1871). — 4) HARRINGTON, Just Jahresber. (1888), *I*, 49. — 5) R. HORNBERGER, Botan. Zentr., *33*, 227 (1888); Ber. Chem. Ges., *21*, Ref. 481 (1888). — 6) SCHROEDER, Jahrb. wiss. Botan., *3*, 305. Auch GRÜSS, Ebenda, *23*, IV (1892). — 7) G. BERTHOLD, Untersuch. z. pflanzl. Organisation II, *1*, 208 (1904). — 8) F. SCHAAR, Sitz.ber. Wien. Ak., *99*, I (1890).

bierten Zellhautmassen noch aus. Blütenknospen wurden reicher an Reservestoffen befunden als Blattknospen (1).

Eine Reihe von Untersuchern hat sich mit der Resorption der Vorratsstoffe beim Austreiben der Knospen beschäftigt. Daß Diastase bei der Lösung der Stärke auch hier beteiligt ist, konnten für Ailanthus schon 1833 PAYEN und PERSOZ nachweisen. Nach den Untersuchungen von LECLERC DU SABLON (2) tritt bei der Stärkeresorption in Knospen Saccharose auf. Der allgemeine Gang der Resorptionsvorgänge bei Entfaltung der Knospen wird durch folgende Zahlen, die DESBARRES (3) für Rhus aromatica-Zweige ermittelte, illustriert.

	Trockensubst.	Protein	Stärke	Asche Proz.	darin P_2O_5	K_2O	CaO
Winter	72,16	9,42	17,31	1,60	4,56	22,76	42,62
Frühling	66.70	2,25	1,57	1,23	3,42	21,47	41,41

ANDRÉ (4) lieferte Angaben über die Entwicklung der Knospen von Aesculus. Mikroskopische Untersuchungen über den Gang der Stärkeumsetzung während der Blattentwicklung stammen von GLATZEL (5).

Fünfzehntes Kapitel: **Der Kohlenhydratstoffwechsel der Laubblätter.**

§ 1.

Die Bedeutung der Stärke in Laubblättern.

Durch die schöne Untersuchungsmethode, welche J. SACHS in seiner „Jodprobe“ geliefert hat, ist der Beweis leicht zu erbringen, daß energisch assimilierende Laubblätter bei genügender Lichtintensität und Temperatur im Laufe eines Tages in ihren Chloroplasten oft relativ sehr große Stärkemengen ansammeln. Viele Pflanzen entleeren in unserem Klima in warmen Nächten diese aufgespeicherten Stärkemassen vollständig und es erscheinen die Blätter am folgenden frühen Morgen gänzlich stärkefrei. Es ist daher nicht schwer, die Überzeugung zu gewinnen, daß es sich bei der tagsüber stattfindenden Stärkeansammlung um einen Überschuß an assimiliertem Material handelt, welcher den bei Tag und bei Nacht stattfindenden Abfluß von Zucker stark überwiegt und daß daher die Stärke der Chlorophyllkörner, wie anderwärts Stärkekörner, als Reservestoff zu betrachten sei.

Nach vielen irrigen Anschauungen der älteren Zeit (noch MEYEN hatte z. B. die Einschlüsse der Chlorophyllkörner für Sporen der letzteren erklärt!) erkannte zuerst H. v. MOHL (6) (1837) die Stärkenatur dieser

1) MANARESI u. TONEGUTTI, Staz. sper. agr. ital., *44*, 960 (1911). — 2) LECLERC DU SABLON, Compt. rend., *127*, 968 (1898). Saccharose in den Blütenknospen von Pirus communis: SCHULZE u. FRANKFURT, Ztsch. physiol. Chem., *20*, 511 (1896). — 3) DESBARRES, Biedermanns Zentr. Agrik.chem. (1879), p. 946. — 4) G. ANDRÉ, Compt. rend., *31*, 1222 (1900). — 5) R. GLATZEL, Diss. (Göttingen 1912). — 6) H. v. MOHL, Untersuch. üb. die anatom. Verhältnisse des Chlorophylls, Diss. (1837); Ann. Sci. Nat. Botan., *9*, 150; Vermischte Schriften (1845), p. 349; Meyens Jahresber. für 1837, p. 61; später Botan. Ztg. (1855).

Körnchen, und wenigstens für Zygnema konnte MOHL sicherstellen, daß sich die Stärkeeinschlüsse erst im fertigen Chlorophyllkorn dieser Alge ausbilden, während er bei Phanerogamen anfangs noch nicht schlüssig werden konnte, ob nicht das Stärkekorn erst nachher seine Chlorophyllhülle erhalte. Im Gegensatze zu MULDER (1), welcher das Amylum als Muttersubstanz des Chlorophylls ansah, behauptete MOHL die Reservestoffnatur der Stärkeeinschlüsse. Er stellte fest, daß es Pflanzen mit relativ großen solitären Stärkeeinschlüssen gebe (Vallisneria, Tradescantia discolor) und andererseits Pflanzen mit vielen kleinen, oft schwer sichtbaren Körnchen: Differenzen, wie sie sich z. B. auch in Endospermen finden und zur Entstehung solitärer und polyadelphischer Körnchen in den Amyloplasten führen. Sehr kleine Stärkeeinschlüsse kann man nach SCHIMPER (2) viel leichter nachweisen, wenn man die durch Alkohol entfärbten Blätter einige Zeit in konzentriertem Chloralhydrat mit Jodzusatz liegen läßt. NÄGELI (3) gab in seinem Buche über die Stärkekörner (1858) weiterhin viel genaue Daten über Verbreitung und Entwicklung der Chloroplastenstärke.

1857 erkannte GRIS (4), daß bei Verdunklung der Blätter die Einschlüsse der Chlorophyllkörner verschwinden. SACHS (5) bewies hierauf, daß in den stärkefreien Chloroplasten etiolierter Pflanzen bei Belichtung Stärkekörner auftreten, und zwar zuerst in den Laubblättern (1862). Er sprach infolgedessen die Stärke als ein Produkt der Kohlensäureassimilation der Blätter an. Weiterhin (1864) dehnte SACHS (6) diese Erfahrungen durch neue Versuche aus, auf Grund welcher er sagte: „Die Chlorophyllkörner haben die Fähigkeit, zuerst Stärke zu erzeugen, dieselbe im Finstern aufzulösen und endlich abermals Stärke in sich zu bilden, je nach der Art der Beleuchtung, der sie ausgesetzt sind.“ Im wesentlichen war damit unsere heutige Auffassung begründet. Allerdings ließ SACHS noch die Frage offen, ob die gebildete Stärke ein direktes Produkt der Assimilation sei, oder ob sie aus überschüssigen primär gebildeten Stoffen als Vorratsstoff gebildet werde.

In der Tat fand sich späterhin in J. BOEHM (7) ein Forscher, welcher den richtigen Schluß von SACHS, daß es sich in der normalen Chloroplastenstärke um ein an Ort und Stelle aus CO_2 und H_2O gebildetes Assimilat handle, nicht anerkannte und allzu einseitig der Meinung nachgab, daß jedes im Blatte vorhandene Zuckermaterial zu Stärkespeicherung in den Chloroplasten Anlaß geben könne. Doch verdanken wir dieser Betrachtungsweise BOEHMS die wichtige Entdeckung dieses Forschers, daß künstliche Zuckerzufuhr bei Laubblättern Stärkeanhäufung in den Chloroplasten hervorruft.

In seiner berühmten Arbeit „Ein Beitrag zur Kenntnis der Ernährungstätigkeit der Blätter“ (1884) bereicherte SACHS (8) die Kenntnisse von den in Rede stehenden Vorgängen um wichtige Methoden und Tatsachen. Zum makroskopischen Nachweise der Stärke in Laubblättern tötete SACHS zunächst die frischen Blätter durch 10 Minuten langes Kochen in Wasser, legte sie behufs Extraktion des Farbstoffes für $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in 96 % Alkohol von 50—60° Temperatur (wobei 1—2 Liter

---

1) G. J. MULDER, Versuch ein. allg. physiol. Chem. (1844), p. 294—297. — 2) SCHIMPER, Botan. Ztg. (1885), p. 739. — 3) NÄGELI, l. c. p. 398. — 4) GRIS, Ann. Sci. Nat. Botan., *8*, 179 (1857). — 5) SACHS, Botan. Ztg. (1862), Nr. 44. — 6) SACHS, Ebenda (1864). — 7) J. BOEHM, Ebenda (1883), p. 33. — 8) SACHS, Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg, *3*, 1 (1884). Vgl. auch ECKERSON, Botan. Gaz., *48*, 224 (1909).

Flüssigkeit anzuwenden sind) und brachte sodann die völlig weiß gewordenen Blätter in braune Jodjodkaliumlösung, in welcher sie mehrere Stunden liegen blieben. Es lassen sich in dieser Weise brauchbare Schätzungen beim Vergleiche des Stärkegehaltes von Blättern anstellen. Die Blätter bleiben hellgelb oder ledergelb, sobald keine Stärke in den Chloroplasten vorhanden ist; sie werden schwärzlich, wenn sehr wenig Stärke zugegen ist; mattschwarz bei reichlichem Stärkegehalt und metallisch schwarz glänzend, wenn der Stärkereichtum maximale Grade erreicht. Durch diese „Jodprobe" lassen sich folgende Tatsachen demonstrieren:

1. Daß etiolierte, sich im Dunkeln entwickelnde Blätter von Pflanzen, die einen anderen Teil ihrer Blätter am Lichte ausbilden können, keine Stärke in den Chlorophyllkörnern enthalten, obwohl diese etiolierten Blätter bei partieller Verdunklung der ganzen Pflanze fast oder ganz normale Größendimensionen besitzen. 2. Daß panachierte Blätter nach kräftiger Assimilationstätigkeit nur in den grünen Blattpartien Stärke speichern, und zwar massenhaft, wie sonst normal grüne Blätter, während die weißen Partien nichts davon enthalten. 3. Daß man durch partielle Verdunklung einer Blattlamina, z. B. durch Umwicklung mit einem Stanniolstreifen, die Stärkebildung in den Chloroplasten daselbst lokal und total unterdrücken kann, während die Stärkespeicherung in den beleuchteten Nachbarpartien normal vor sich geht. 4. Kann man mittels der Jodprobe die „Auswanderung" der Stärke während des Aussetzens der Kohlensäureassimilation nachweisen, wie sie normal in der Nacht erfolgt. Die Blätter einer großen Zahl unserer heimischen und Gartengewächse entleeren ihre Stärke in warmen Nächten vollständig; man findet sie bei Sonnenaufgang gänzlich stärkefrei, während sie am Abend vorher mit Hilfe der Jodprobe als maximal stärkeerfüllt erkannt worden waren. 5. Kann man nach MOLLS (1) Vorgang zeigen, daß reichlich Stärke führende Laubblätter sich ihrer Stärke gänzlich entledigen, wenn man die betreffende Pflanze in kohlensäurefreie Luft bringt und so die Assimilation unterbricht. Weitere Versuche von analogem Ergebnisse in kohlensäurefreier Luft rühren von MENZE (2) her und die gegenteiligen Erfahrungen von BOEHM (3) betreffen Crassulaceenblätter, für die wenigstens die Möglichkeit besteht, daß Kohlensäure aus organischen Säuren gebildet worden ist und daher trotz der Absperrung des Luftraumes mit Kalilauge Kohlensäureassimilation stattgefunden haben kann.

Nach den zu Buitenzorg durch COSTERUS (4) gesammelten Erfahrungen zu urteilen, findet in den Tropen eine gänzliche Entleerung der Stärke zur Nachtzeit viel seltener als in unseren Klimaten statt. Die Ursachen sind in mancher Hinsicht noch aufzuklären; es liegt aber nahe anzunehmen, daß der Überschuß an assimiliertem Material bei tropischen Pflanzen viel erheblicher ausfallen kann als in gemäßigtem Klima und daß die Verwendung der Stärke deshalb sich weniger im Verschwinden der Blattstärke ausprägt. Für Nicotianablätter fand HUNGER (5) in den Tropen, daß zur nächtlichen Stärkeentleerung eine Mindesttemperatur von 22°, bei älteren Pflanzen von 21° nötig ist.

---

1) MOLL, Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg, *2*, 110. Andere Versuche, z. B. bei S. BAIN, Univ. of Tenessee Rec., *5*, 259 (1902). — 2) O. MENZE, Diss. (Halle 1887); Botan. Ztg. (1888), p. 465. — 3) BOEHM, Botan. Zentr., *37*, 198 (1889). — 4) J. C. COSTERUS, Ann. jard. botan. Buitenzorg, *12*, 72 (1894). — 5) F. W. HUNGER, Med. s'Lands Plantentuin, *66* (1903).

Auch tritt die Entleerung bei entgipfelten Pflanzen, so lange nicht neue Sprosse sich entwickelt haben, nicht ein.

Die durch SACHS festgestellten Tatsachen lehren jedenfalls, daß die Stärkespeicherung normal funktionierender Laubblätter streng an die Assimilationstätigkeit der stärkeführenden Chloroplasten selbst gebunden ist und nicht durch Abströmen von Zucker aus anderen Blatteilen oder Organen zustandekommt; sie lehren außerdem sehr klar, daß die Stärkefüllung der Chloroplasten nur die physiologische Folge eines Überschusses an assimiliertem Material sein kann und daß die Chloroplastenstärke als Reservestoff aufzufassen ist. Für den Assimilationsprozeß selbst mag die Stärkespeicherung die Bedeutung eines Vorganges haben, welcher die Reaktionsprodukte in dem Maße als sie gebildet werden, bindet, so daß eine Hemmung des Prozesses durch angehäufte Endprodukte nicht eintreten kann.

Die chemische Unabhängigkeit der Stärkebildung in den Chloroplasten von der Assimilation der Kohlensäure selbst, wird dadurch illustriert, daß nicht alle Chlorophyllkörner Stärke bilden, obwohl sie kräftig assimilieren. Schon 1857 hatte BOEHM gefunden, daß die Chloroplasten von Alliumarten, Galanthus, Hyacinthus, Ornithogalum, die meisten Chlorophyllkörner von Iris germanica, normal nie Stärke bilden. BRIOSI (**1**) konstatierte dasselbe für Musa und Strelitzia. Nach A. MEYER (**2**), der diese Verhältnisse einem sorgfältigen Studium unterzog, wird bei den Dicotyledonen meist reichlich Stärke in den Chloroplasten abgelagert, sehr wenig Stärke jedoch bei Gentiana, Asclepias Cornuti, den graminiformen Eryngiumarten. Von Monocotyledonen speichern am reichlichsten Stärke die Dioscoreaceen und Juncaceen. Die Liliaceen, Amaryllidaceen, Iridaceen und Erdorchideen pflegen hingegen nur sehr wenig Stärke zu speichern. MEYER zeigte ferner, daß bei manchen stärkefreien oder stärkearmen Chloroplasten die Stärke durch andere Kohlenhydrate vertreten wird. So führen die Chlorophyllkörner von Allium porrum Trauben- und Fruchtzucker, die Chloroplasten von Yucca filamentosa Sinistrin. Der Befund von Glucose als Reservestoff von Chloroplasten legt die Frage nahe, wodurch bei solchen Pflanzen der hemmende Einfluß von Endprodukten des Assimilationsprozesses vermieden wird. In den Blättern von Cichorium fanden GRAFE und VOUK (**3**) reichlich Inulin, anscheinend das Amylum völlig vertretend, und so dürfte es auch bei anderen Inulinpflanzen sein. Die Blattspreiten enthielten 2,9% Hexose und 2,9% Inulin, die Mittelrippen 9,4% Zucker und 4,24% Inulin. Der Inulingehalt wies morgens und abends keinen Unterschied auf. STAHL (**4**) hat interessante, vergleichend biologische Betrachtungen über das Vorkommen von „Stärkeblättern“ und „Zuckerblättern“ und Beziehungen des Zuckerreichtums zur Transpiration angestellt. In manchen Blättern ist reichlich Mannit zugegen, z. B. bei den Oleaceen, Catha edulis (**5**), Genipa brasiliensis (**6**), Basanacantha spinosa (**7**); diese Blätter scheinen jedoch allgemein in ihren Chloroplasten Stärke zu führen. Bei manchen Pflanzen, wie besonders RENDLE (**8**) für Allium Cepa zeigte, läßt

---

1) BRIOSI, Botan. Ztg. (1873), p. 529. — **2**) A. MEYER, Ebenda (1885), p. 449; für Gentiana lutea auch Arch. Pharm., *221*, VII—VIII (1883). — **3**) V. GRAFE u. VOUK, Biochem. Ztsch., *47*, 320 (1912). — **4**) STAHL, Jahrb. wiss. Botan., *34*, 558 (1900). — **5**) SCHÄR, Just Jahresber. (1899), *II*, 57. — **6**) W. KWASNICK, Chem.-Ztg., *16*, 109 (1892). — **7**) B. GRÜTZNER, Arch. Pharm., *233*, 1 (1895). LANGLOIS, Ann. de Chim. et Phys. (3), *7*, 348 (1843) gab auch für Lindenblätter neben Traubenzucker Mannit an. — **8**) A. B. RENDLE, Ann. of Botan., *2*, 224 (1888).

sich durch kein Mittel Stärkebildung in den Chloroplasten erzwingen. Hingegen fand BOEHM (1), daß die normal keine Stärke speichernden Chlorophyllkörner von Galanthus, Hyacinthus, Ornithogalum und Iris reichlich Stärke bilden, wenn man die Blätter dieser Pflanzen 8—10 Tage lang auf 20%iger Rohrzuckerlösung schwimmen läßt. Bei diesen Gewächsen besitzen demnach die Chloroplasten nachweisbar die Fähigkeit, Stärke zu speichern, üben dieselbe jedoch im normalen Lebenslaufe niemals aus.

SCHIMPER (2) hat auf Grund einer Reihe zum Teil einschlägiger Erwägungen, unabhängig von A. MEYER 1885 zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß Glucose das der Stärke vorangehende Assimilationsprodukt sei und daß die Stärkebildung erst oberhalb einer bestimmten Konzentration der in der Zelle enthaltenen Glucoselösung eintritt. Diese Grenzkonzentration kann spezifisch verschieden sein, so daß es im normalen Leben mancher Gewächse gar nie bis zur Stärkebildung kommt, während bei anderen Pflanzen die Grenzkonzentration der Glucose regelmäßig erreicht wird und zur Stärkebildung Anlaß gibt.

Später stellte es sich heraus, daß man künstliche Stärkebildung bei Rohrzuckerzufuhr selbst in den chlorophyllfreien Amyloplasten der weißen Stellen panachierter Blätter erreichen kann [SAPOSCHNIKOFF (3), ZIMMERMANN (4)]. Nach den umfassenden vergleichenden Studien WINKLERS (5) darf man annehmen, daß überhaupt alle Chloroplasten und alle Leukoplasten mit seltenen Ausnahmen zur Bildung der Stärke befähigt sind, wofern sie hinreichend weit entwickelt und noch nicht desorganisiert sind. So bilden normale und etiolierte Chloroplasten auf Zuckerlösung schwimmender Laubblätter gleich rasch und intensiv Stärke.

Die Minimalkonzentration wirksamer Zuckerlösungen liegt nach WINKLER meist bei 0,2% Saccharose. Bei 10% Saccharose ist das Optimum fast erreicht und die Wirkung wird bei weiterem Ansteigen der Zuckerkonzentration nur unerheblich vermehrt; höhere Konzentrationen sind weniger wirksam und 30%ige Zuckerlösung bedingt niemals Stärkebildung. Die untere Grenztemperatur des Vorganges fand WINKLER für die einheimischen Pflanzen meist bei + 6 bis 8° C, für Moose + 2 bis 3° C; für tropische Pflanzen 12 bis 15° C. Im Winter persistierende Blätter von Primula elatior, Rhododendron hirsutum, Valeriana hatten im Sommer 7° C als Minimaltemperatur; als sie im Winter bei + 1° C geerntet waren, erzeugte Zuckerzufuhr schon bei + 3° C Stärkebildung. Bis 20° C findet Steigerung des Vorganges statt. Weiter hinauf bis zur Temperaturgrenze des Lebens ist eine wesentliche Änderung nicht zu beobachten. Lichtzutritt ist gleichgültig; Sauerstoffzutritt unerläßlich. Äther und Chloroform hemmen Stärkebildung wie die Assimilation (6). Herbstlich verfärbte Chloroplasten speichern Stärke, solange sie nicht desorganisiert sind. Chlorotische Chlorophyllkörner konnte ZIMMERMANN bei Versuchen mit Zea Mays und Canna nicht zur Stärkebildung veranlassen, während WINKLER bei Mais, Cucurbita, Fagopyrum und Pisum in beschränktem Maße selbst in chlorotischen Chlorophyllkörnern Stärkespeicherung durch Zuckerzufuhr beobachtete. Bei

---

1) BOEHM, Botan. Ztg. (1883), p. 34. — 2) SCHIMPER, Ebenda (1885) p. 786. — 3) SAPOSCHNIKOFF, Ber. Botan. Ges., *7*, 259 (1889). — 4) A. ZIMMERMANN, Beitr. zur Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle (1893), p. 39). — 5) H. WINKLER, Jahrb. wiss. Botan., *32*, 525 (1898). — 6) PURIEWITSCH (1898), zit. bei REINHARD u. SUSCHKOW, Beih. botan. Zentr., *18* (1), 133 (1904). Dort auch über sonstige Gift- und Salzwirkungen auf den Vorgang.

Allium Cepa mißlangen aber auch die Bemühungen WINKLERS, Stärkebildung zu erzwingen. Für Leukoplasten waren die Ergebnisse im ganzen ähnlich. Negative Resultate lieferten die noch nicht ausgebildeten Amyloplasten in Fettcotyledonen, ferner jene im Urmeristem von Vegetationsspitzen. Stärkespeicherung war hingegen möglich bei Leukoplasten albikanter Blattpartien und bei den normal stärkefreien Leukoplasten in Wundcalluszellen sowie bei den Leukoplasten in vielen Blumenblättern und Früchten. Auch die Chromoplasten von Blüten und Früchten besitzen noch weitverbreitet die Fähigkeit, Stärke zu speichern, und außerdem war es für die unter dem Einflusse der Winterkälte rotgefärbten Chloroplasten von Coniferen, welche ihre Assimilationstätigkeit temporär ausgesetzt hatten, möglich, die Fähigkeit zur Stärkebildung nachzuweisen.

LIDFORSS (1) hat gezeigt, daß die winterüberdauernden Laubblätter in unseren Breiten sich von Anfang Dezember an völlig stärkefrei erweisen, eine Beobachtung, welche MER (2) sowie SCHULZ (3) schon früher in beschränkterem Umfange gemacht hatten. Im Frühjahr erscheint neuerdings Stärke in den Chlorophyllkörnern. Daß es sich um eine den mehrfach erwähnten Veränderungen in winterlichen Baumzweigen analoge Umsetzung handelt, ist nach den Versuchen von LIDFORSS nicht zu bezweifeln. Durch Einbringen der Blätter in höhere Temperatur kann man während des ganzen Winters beliebig oft rasche Amylumbildung hervorrufen. Die Blätter sind während des Winters sehr reich an Zucker und zeigen öfters auch erhöhten Fettgehalt. LIDFORSS (4) nahm an, daß diese Umsetzung einen Kälteschutz durch die angesammelte Glucoselösung bedeutet, was MAXIMOW (5) bestätigte unter dem Hinweis, daß offenbar die tiefe Lage des eutektischen Punktes bei Glucose die Ursache ihrer hervorragenden Wirkung als Schutzmittel gegen Frost ist. Im Übergangsgebiete der mitteleuropäischen Flora in Oberitalien zeigen nach BADALLA (6) die einheimischen Gewächse keinen vollständigen Stärkeverlust im Winter, während die nicht akklimatisierten Pflanzen ihre Stärke während der kalten Zeit verlieren. In Japan scheinen nach MIYAKE (7) die biologischen Verhältnisse der wintergrünen Blätter ganz analog zu sein. Moosblätter verhalten sich ebenso wie Phanerogamenblätter. Nach LIDFORSS enthalten hingegen untergetaucht lebende Blätter, die den Winter überdauern, auch in der kalten Jahreszeit stets reichlich Stärke. Nach eigenen Versuchen (8) beruht die winterliche Stärkelösung darauf, daß die Zuckerkonzentration in den Zellen bei niederer Temperatur größer sein muß, um Stärkebildung eintreten zu lassen als bei höherer Temperatur. Keines der von mir untersuchten Blätter vermochte bei niederer Temperatur in Zuckerlösung unterhalb einer Konzentration von 7% Saccharose Stärke zu formieren, während bei gewöhnlicher Temperatur bereits weniger als 1% Saccharose genügt. Diese Erscheinung scheint bei allen Speicherorganen dieselbe zu sein, so daß bei winterlichen Temperaturen nicht nur die Grenzkonzentration des Zuckers für Stärkebildung erhöht, sondern auch eine vermehrte Zuckerbildung auf Kosten der schon abgelagerten Stärke eingeleitet wird.

---

1) B. LIDFORSS, Botan. Zentr., *68*, 33 (1896). — 2) E. MER, Bull. Soc. Botan., *23*, 231 (1876). Coniferennadeln: FLICHE u. GRANDEAU, Ann. de Chim. et Phys. (5), *11*, 224 (1877). — 3) E. SCHULZ, Flora (1888), p. 233, 248. — 4) B. LIDFORSS, Lunds Univ. Årskrift, N. F., *2*, Afd. 2, Nr. 13 (1907). — 5) MAXIMOW, Ber. Botan. Ges., *30*, 52, 293, 504 (1912). — 6) L. BADALLA, Ann. di Botan., *8*, 549 (1910). — 7) K. MIYAKE, Botan. Magaz. Tokyo, *14*, Nr. 158 (1900); Botan. Gaz., *33*, 321 (1902). — 8) F. CZAPEK, Ber. Botan. Ges., *19*, 120 (1901).

Angaben über die Lebenszeit, während welcher junge Blätter vor ihrer völligen Entwicklung noch keine Stärke in den Chloroplasten speichern, liegen für Vitis von CUBONI (1) vor. Es bleibt übrigens noch zu untersuchen, ob die Zucker-Grenzkonzentration für Stärkebildung bei jugendlichen Chloroplasten nicht eine andere ist als bei voll entwickelten.

Die Stärkemenge in assimilierenden Laubblättern bestimmten BROWN und MORRIS (2) nach Extraktion des getrockneten Blattpulvers mit Äther und Alkohol und Verkleistern der Stärke, durch Verzuckerung der letzteren mittels Diastase. Nach BROWN und MORRIS ist es nur ein kleiner Teil der neugebildeten Trockensubstanz, welcher als Stärke abgelagert wird. In einem ihrer Versuche nahmen die Blätter von Helianthus in 12 Stunden um mehr als 12 g pro Quadratmeter an Trockensubstanz zu und davon war nur 1,4 g abgelagerte Stärke. Ähnliche Resultate ergaben sich für Tropaeolum. Für den Gewinn an Trockensubstanz durch die Assimilationstätigkeit liegen bereits Angaben von SACHS vor, wonach in einem Versuche Helianthus durchschnittlich pro Stunde 1,648 g „Stärke" pro 1 qm Blattfläche gewann, und in 10 Nachtstunden pro 1 qm Spreite 9,64 g „Stärke" abgab. Im allgemeinen schätzt SACHS den Stärkegewinn für 1 qm Blattfläche täglich unter günstigen Bedingungen auf 24 g + 1 g Atmungsverlust. Für Tabakblätter gab später MÜLLER-THURGAU (3) folgende Zahlen:

	2 noch grüne Blätter		3 zieml. reif. Blätter		2 ganz reife Blätter	
	6h p. m.	7h a. m.	6h p. m.	7h a. m.	6h p. m.	7h a. m.
Oberfläche qcm	463,5	442	996,6	1003	454	450
Trockensubstanz g	2,2	1,96	5,63	5,42	2,97	2,72
Zucker in 100 g Trockensubstanz	1,25	0,60	1,05	0,63	0,81	0,41
Zucker in 12 qm Blattfläche	0,59	0,27	0,59	0,34	0,53	0,23
Stärke in 100 g Trockensubstanz	31,39	26,74	38,42	33,3	42,62	36,95
Stärke in 12 qm Blattfläche	14,89	11,81	21,71	17,87	27,84	22,31

Danach kann in reifen Tabakblättern der Stärkegehalt abends bis zu 42% der Trockensubstanz ansteigen. Die unteren Blätter enthalten durchschnittlich weniger Stärke als die darüber stehenden, vielleicht wegen partieller Beschattung.

In Untersuchungsreihen von SCHULTZE (4) bei Acer Negundo stieg die Gewichtsdifferenz zwischen Morgen und Abend bis zu 16,2 g. Der Wassergehalt war am größten im Mai, am geringsten im September. Der Glucosegehalt betrug im Mai 8—9%, im Juni 3—4%, im Juli weniger als 2%, im September 2—3%. Nicht reduzierender Zucker war im Mai nicht vorhanden, später höchstens 0,3%. Der Stärkegehalt belief sich auf 5—10%, Ende September auf 7,5%. SAPOSCHNIKOFF (5) unternahm es, die maximale Anhäufung der Stärke in Blättern zu bestimmen. Für abgeschnittene Blätter von Vitis vinifera glaubte er die Grenze bei 27,5% des Trockengewichtes der Blätter annehmen zu dürfen, während seine Zahlen für Vitis Labrusca zwischen 17 und 25% des Blattrockengewichtes an Stärke schwanken.

---

1) G. CUBONI, Rivista di Viticoltura et Enolog. Ital., *1* (1885). — 2) H. T. BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. (1893), p. 604. — 3) MÜLLER-THURGAU, Land. Jahrb., *14*, 465 (1885). — 4) B. SCHULTZE, Verhandl. Ges. Naturf. (1904), II, *1*, 175. — 5) SAPOSCHNIKOFF, Ber. Botan. Ges., *9*, 293 (1891); *11*, 391 (1893).

Ähnlich waren auch die Ergebnisse, wenn die Blätter mit ihren Stielen nicht in Wasser, sondern in Nährsalzlösung eintauchten. Hingegen lassen sich die gespeicherten Stärkemengen vergrößern, wenn man die Blätter in eine kohlensäurereichere Atmosphäre bringt. Es steigt dann die Maximalgrenze für den Stärkegehalt bis auf 30—35% der Trockensubstanz. Der Zuckergehalt kann bei Anwesenheit von Stärke bis zur Konzentration 6,8% steigen.

§ 2.
Lösung der Chloroplastenstärke und Transport des Zuckers aus den Blättern.

Aus den hier entwickelten, besonders auf den Arbeiten von Sachs und Schimper fußenden Anschauungen geht hervor, daß Tag und Nacht ein stetiges Abströmen von Zucker aus den assimilierenden Blättern stattfindet und ein Aufspeichern von Stärke in den Chloroplasten nur einen Überschuß der assimilatorischen Tätigkeit über den Verbrauch anzeigt.

Wie anderwärts, so erfolgt die Stärkelösung auch in den Chlorophyllkörnern der Blätter durch amylolytische Enzyme. Meyer (1) nimmt an, daß diese Diastase im Stroma der Chloroplasten gebildet werde. Die Extraktion des Enzyms aus frischen Blättern stößt auf Schwierigkeiten, indem das Enzym fast gänzlich in dem Blätterbrei beim Abpressen adsorbiert bleibt und im Filtrate nur spurenweise vorhanden ist; es stören ferner manche gleichzeitig anwesende Substanzen, wie Jentys (2) gezeigt hat, z. B. Gerbstoffe, welche die Diastase aus der Lösung fällen. Durch diese Umstände ist es wohl auch zu erklären, warum Wortmann (3) zur Meinung kam, daß Laubblätter kein amylolytisches Enzym enthielten. Andere Forscher, wie Brasse (4), Schimper (5), Baranetzky (6), Vines (7), Brown und Morris (8) haben übrigens die Existenz amylolytischer Enzyme in Blättern zur Genüge erwiesen und A. Meyer hat für die Gegenwart von Diastase in den Chloroplasten manche wichtige Momente bei den Lösungserscheinungen an den Stärkekörnern daselbst geltend gemacht. Nach Eisenberg (9) ist in Stärkeblättern mehr Diastase enthalten als bei Zuckerblättern, doch gibt es Ausnahmen von dieser Regel. Stärkereiche gut besonnte Blätter sind am reichsten an Diastase.

Brown und Morris bereiteten ihre Blätterdiastase aus fein gepulvertem trockenen Material. Die Wirkung wurde vergleichend bestimmt, indem 0,5 g trockenen Blattpulvers mit 50 ccm 2%iger Lintner-Stärke 48 Stunden bei 30° digeriert wurden, unter Zusatz von 5 ccm Chloroform pro Liter. Zur Kontrolle wurde eine gleiche Probe derselben Mischung 1—2 Minuten lang gekocht und darin der im Blattpulver präexistente reduzierende Zucker bestimmt. Die Differenz beider Proben diente als Maß der amylolytischen Wirkung. Die höchsten Werte erzielten Brown und Morris bei Leguminosen; bei Pisum sativum erzeugten 10 g Blattpulver 240,3 g Maltose. Die Solanaceen ergaben im Vergleiche nur 6,56—8,16 g,

---

1) Meyer, Stärkekörner (1895), p. 168. — 2) St. Jentys, Botan. Zentr., *54*, 193 (1893). — 3) J. Wortmann, Botan. Ztg. (1890), Nr. 37—41. — 4) L. Brasse, Compt. rend., *99*, 878 (1884). Dort Dubrunfaut zitiert. — 5) Schimper, Botan. Ztg. (1885), p. 742. — 6) Baranetzky, Die stärkeumbildenden Fermente (1878), p. 16. — 7) S. H. Vines, Ann. of Botan., *5*, 409 (1891). — 8) H. T. Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. (1893), p. 604. — 9) Eisenberg, Flora, *97*, 347 (1907).

Hydrocharis nur 0,267 g Maltose. Gerbstoffreiche Blätter gaben aber überhaupt kleinere Zahlen, und es ist wohl kaum möglich, in allen Fällen einen richtigen Schluß auf die tatsächlich vorhandene Diastasemenge zu ziehen. Als die genannten Forscher den Diastasegehalt gut assimilierender Blätter am frühen Nachmittag und am Abend verglichen, ergab sich ein höherer Enzymgehalt der am Abend gesammelten Blätter. Auch stieg der Diastasegehalt bei abgeschnittenen Blättern von Tropaeolum, welche kräftig assimiliert hatten, vor dem Zeitpunkt der Ernte während einiger Stunden Liegens im Dunkeln um 118,5%. Auffallend viel Diastase war ferner vorhanden in Blättern, welche mehrere Tage hindurch verdunkelt und hierdurch stärkefrei gemacht worden waren, gegenüber normal assimilierenden Vergleichsblättern. Es scheint demnach, daß die Enzymproduktion regulatorisch beeinflußt wird. Darauf läßt auch das Resultat weiterer Versuche von Brown und Morris schließen, wonach Blattstücke im Dunkeln, auf Zuckerlösung schwimmend, weniger Diastase enthalten, als gleiche Blätter, welche auf Wasser lagen. Mit dem Einflusse des Lichtes auf die Blätterdiastase hat sich Green (1) beschäftigt. Derselbe fand in stark beleuchteten lebenden Blättern binnen 14 Tagen bis zu 68% Diastaseverlust, und besonders die ultravioletten Strahlen schienen auf die Diastase stark einzuwirken. Green hat auch einige Angaben über das Proferment der Blätteramylase gemacht.

Als nächstes Lösungsprodukt der Stärke gaben Brown und Morris auch hier Maltose an, und wiesen dieselbe in den Blättern neben Saccharose, Glucose und Fructose direkt nach. Frühere Arbeiten, insbesondere die Studien von Schimper, hatten bereits gezeigt, daß sich bei der Auflösung der Blattstärke, insbesondere in den Leitscheiden der Blattnerven, große Quantitäten von reduzierendem Zucker finden. Die Existenz eines maltosespaltenden Enzyms in Blättern ist zwar recht wahrscheinlich, wenn auch dieselbe experimentell noch nicht erwiesen ist. Beijerinck (2) hat verschiedene Blätter auf Maltase mit negativem Erfolge untersucht, doch können die Versuche an der bekannten Schwerlöslichkeit der Maltase leicht scheitern und man hätte jedenfalls die Bemühungen unter Zuhilfenahme von Acetondauerpräparaten zu erneuern.

Die meisten quantitativen Zuckerbestimmungen in Blättern sind eines großen Teiles ihres Wertes dadurch beraubt, daß auf Tageszeit, Temperatur und andere die Assimilationstätigkeit beeinflussende Momente in den Resultaten nicht Rücksicht genommen wurde. Die nachgewiesenen Zuckerarten sind Saccharose, Glucose und Fructose. In den Blättern von Vitis und Amygdalus persica gibt Petit (3) folgenden Zuckergehalt an:

	Rohrzucker	Glucose
1 kg Weinblätter I	9,2 g	26,55 g
1 kg „ II	15,8 g	17,49 g
1 kg Pfirsichblätter	33,0 g	12,0 g

Macagno (4) bestimmte für je 1 kg Weinblätter an Zuckergehalt:

Blätter am Ende der Fruchtreben	14,24 g
„ an der Basis der Fruchtreben . .	10,81 g
„ am Ende der Holzreben	11,93 g
„ an der Basis der Holzreben . . .	11,65 g

1) J. R. Green, Phil. Trans. Roy. Soc. London, *188*, 167 (1897). — 2) M. Beijerinck, Zentr. Bakt. II, *1*, 338 (1895). — 3) A. Petit, Compt. rend., *77*, 944 (1873). — 4) H. Macagno, Compt. rend., *85*, 810 (1877).

Ferner für 1 kg Blätter am Ende der Fruchtreben:

Am 20. Juni . . .	14,24 g	Am 15. September	20,50 g
„ 4. August . .	15,31 g	„ 5. Oktober . .	23,70 g
„ 16. „ . .	15,96 g	„ 22. „ . .	19,04 g
„ 31. „ . .	16,62 g		

Der Rohrzucker von Vitisblättern scheint jedoch nach den neueren Untersuchungen von DELEANO (1) recht fraglich zu sein. Auch die von BOETTINGER aus Weinblättern beschriebene Racefoloxybiose, welche ein Hydrat einer oxydierten Biose darstellen soll, ist von späteren Forschern nicht mehr wiedergefunden worden (2). Ebenso zweifelhaft bleibt die Tabacose, die von ATTFIELD (3) als gärungsfähiger und inaktiver Zucker aus Nicotianablättern angegeben wird. Tabakblätter enthalten zwischen 8,2 und 12,8% Zucker.

Saccharose ist unstreitig in vielen Blättern reichlich enthalten und man darf sie bereits in ihrer physiologischen Rolle als Zuckerkondensationsprodukt auffassen, welches die Konzentration der gebildeten Glucose herabsetzt und so die hemmenden Wirkungen des Reaktionsproduktes auf den Fortgang der Zuckerbildung eliminiert. Rübenblätter, in denen CORENWINDER (4) die Saccharose noch übersehen hatte, enthalten, wie GIRARD (5) zuerst fand, wechselnde Mengen von Saccharose. Tagsüber nimmt der Rohrzuckergehalt deutlich zu, und zwar stärker als der Glucosegehalt, wie aus den folgenden Zahlen GIRARDS hervorgeht:

	24. September 4h p. m.	26. September 4h a. m.	26. September 4h p. m.
Wasser	86,24%	87,62%	85,15%
Saccharose	1,04%	0,60%	1,83%
Reduzierender Zucker	3,17%	2,72%	2,66%
Saccharose auf 100 Teile Glucose .	33 %	22 %	68 %

Ähnliche Erfahrungen machten sodann BROWN und MORRIS. Auch PERREY (6) scheint für Phaseolus analoge Beobachtungen gesammelt zu haben. In Galanthusblättern sind nach PARKIN (7) 20—30% der Trockensubstanz an Kohlenhydraten enthalten, darunter keine Stärke und kein Inulin. Die Rolle als Speicherstoff hat hier wohl Saccharose, die zu Beginn der Vegetationstätigkeit überwiegt, während später mehr Hexosen zugegen sind, und zwar immer mehr an Fructose. Sonst ist Saccharose noch mit Sicherheit bei Viburnum nachgewiesen (8) sowie in Kalmia latifolia (9). Das auf Saccharose wirksame Enzym, Invertin, ist nach MARCACCI (10) in Laubblättern allgemein vorhanden. BOURQUELOT erwähnt Invertin speziell für Viburnum und Sambucus. Der Gehalt der Laubblätter an Fructose und Glucose wäre noch näher zu verfolgen. Angaben bezüglich Beta lieferte LINDET (11), für Galanthus PARKIN. Die Kohlenhydrate und Zucker der Farnblätter behandelte BAESECKE (12).

---

1) N. T. DELEANO, Ztsch. physiol. Chem., *80*, 79 (1912). — 2) C. BOETTINGER, Chem.-Ztg., *52*, 6 (1901). — 3) ATTFIELD, Pharm. Journ. (1884). AMPOLA u. SCURTI, Staz. sper. agr. ital., *41*, 668 (1908). — 4) CORENWINDER, Compt. rend., *83*, 1238 (1876). — 5) A. GIRARD, Ebenda, *97*, 1305 (1883); *99*, 808 (1884); *103*, 1489 (1886). — 6) A. PERREY, Ebenda, *94*, 1124 (1882). — 7) J. PARKIN, Biochem. Journ., *6*, 1 (1911). — 8) BOURQUELOT u. DANJOU, Soc. Biol., *60*, 83 (1906); Arch. Pharm., *245*, 200 (1907). — 9) BOURQUELOT u. FICHTENHOLZ, Compt. rend., *153*, 1500 (1912). — 10) MARCACCI, Just Jahresber. (1889), *I*, 27. KASTLE u. MARY E. CLARK, Am. Chem. Journ., *30*, 422 (1903). — 11) LINDET, Ann. Agron. (1900), p. 103). — 12) P. BAESECKE, Botan. Ztg. (1908), *I*, 45.

Nach BELLUCCI (1) vermag die Zuckerzunahme bei Tage die Stärkezunahme zu übertreffen. In der Nacht sinkt der Stärkegehalt rascher ab als der Gehalt an Zucker. SAPOSCHNIKOFF (2) hat die Entleerung der Kohlenhydrate gleichfalls quantitativ verfolgt. Im Einklange mit den Angaben von BELLUCCI ergab sich, daß die Abnahme an Stärke und Zucker bei abgeschnittenen Blättern mindestens fünfmal geringer ist als die Abnahme der Kohlenhydrate bei Blättern im Zusammenhange mit der Pflanze. Helianthus annuus zeigte pro 1 qm Blattfläche in 1 Stunde eine Kohlenhydratabnahme von 0,225 g in den an der Pflanze befindlichen Blättern und von 0,042 g bei abgeschnittenen Blättern. Vermindert man durch Abtrennen von Blättern die Blätterzahl einer Pflanze, so steigt die Geschwindigkeit der Entleerung bei den zurückgebliebenen Blättern namhaft. Ebenso zeigt sich eine Proportionalität zwischen Stoffverbrauch im Wachstum der Pflanze und der Schnelligkeit des Verschwindens der Kohlenhydrate aus den Blättern. Auch eine Tagesperiode in der Geschwindigkeit der Entleerung der Kohlenhydrate aus den Blättern hat sich herausgestellt. Das Maximum fällt in die ersten Stunden der Nacht.

Aus unseren Darlegungen geht hervor, in welcher Weise die „transitorische“ Stärkebildung, wie sie in verschiedenen Geweben vorkommen kann, aufzufassen ist. Ein sehr prägnantes Objekt hierfür sind nach SCHIMPER die Leitscheiden der Blattnerven von Hydrocharis morsus ranae, wo Stärke sehr lebhaft regeneriert wird, ferner die von A. MEYER (3) in dieser Hinsicht näher studierten jugendlichen Blätter innerhalb der Laubknospen von Tilia. Hier wie im Stengelparenchym usw. zeigt uns die transitorische Stärkebildung nichts anderes an als einen reichlichen Zuckerzufluß zu Amyloplasten führenden Zellen, welchem kein genügend rascher Zuckerabfluß entgegensteht, so daß die Amyloplasten durch Überschreitung der Zuckergrenzkonzentration zur Stärkebildung veranlaßt werden. Diese Stärkespeicherung (man sprach auch früher von „Wanderstärke“, ein Ausdruck, welcher besser aufzugeben ist) ist in der Regel sehr gering und temporär, weil die Zuckerkonzentration über einen mäßig hohen Grad nicht hinausgeht und der Zuckerbedarf sehr wechselt. Steigt der Zuckerkonsum in der Nachbarschaft, so überwiegt die Stärkelösung in den Amyloplasten und die transitorische Stärke schwindet.

Daß die in den Blättern häufig vorkommenden roten Farbstoffe in biologischen Beziehungen zur „Stärkeauswanderung“ stehen, wurde von H. PICK (4) behauptet, doch fehlen zu dieser Annahme sowohl genügend theoretische als experimentelle Grundlagen.

Für das in Cichoriaceenblättern reichlich nachweisbare Inulin ist die Bedeutung als Speicherstoff kaum so weitgehend, wie für die Stärke. Eine Entleerung des Inulins während der Nacht und eine Aufspeicherung während des Tages wurde nicht gefunden, sondern der Inulingehalt ergab sich morgens und abends ungefähr gleich (5).

Unbekannt ist es, ob die von BETTING (6) in den Blättern von Erythrina nachgewiesene Bildung von Aceton irgendwie mit dem Zuckerstoffwechsel in Beziehung steht.

Hemicellulosen scheinen in Blättern, obwohl sie regelmäßig vorkommen, nach DELEANO nicht als Reservematerialien aufzufassen zu sein.

---

1) G. BELLUCCI, Just Jahresber. (1888), *I*, 35. — 2) SAPOSCHNIKOFF, Ber. Botan. Ges., *8*, 234 (1890). — 3) A. MEYER, Botan. Ztg. (1885), p. 438. — 4) H. PICK, Botan. Zentr., *16*, Nr. 9 (1883). — 5) GRAFE u. VOUK, Biochem. Ztsch., *47*, 320 (1912). — 6) M. BETTING, Pharm. Weekbl., *46*, 1089 (1909).

Teeblätter führen nach MAURENBRECHER und TOLLENS (1) Araban und Galactan; auch von Gräsern ist Hemicellulose angegeben (2), ohne daß man wüßte, ob darunter sich Reservestoffe befinden.

Einer gründlichen Revision sind offenbar die herrschenden Ansichten über das Verhalten der Kohlenhydratreserven beim herbstlichen Laubfall zu unterziehen. Während lange Zeit infolge der von J. SACHS (3) stammenden Lehre von der Entleerung der Blätter im Herbste angenommen wurde, daß ein Rückströmen der Reserven aus den Blättern in die holzigen Achsen in sehr ausgiebigem Maße stattfinde, stimmen neuere Arbeiten mit dieser Auffassung gar nicht überein. So fand HARTER (4) im abgefallenen Laube amerikanischer Baumarten noch namhafte Stärkemengen: bei Liquidambar styraciflua 10,79 %, bei Platanus occidentalis 9,89 %, bei Styrax americana 5,91 %. Auch COMBES (5) vermißte im Herbstlaub nie reichlichen Inhalt an Zucker und Kohlenhydraten, was übrigens auch aus den bereits angeführten Untersuchungen von SCHULTZE über Ahornblätter hervorgeht. So dürfte wohl eher die Meinung von WEHMER (6) zutreffen, welcher der Theorie von der herbstlichen Entleerung der Blätter sehr skeptisch gegenübersteht.

Sechzehntes Kapitel: Der Kohlenhydratstoffwechsel im Fortpflanzungssystem.

§ 1.

Pollenkörner.

Die Pollenkörner der Blütenpflanzen sind seit VAUQUELIN (7), welcher 1802 den reifen Pollen der Dattelpalme untersuchte und darin Calcium- und Magnesiumphosphat, Äpfelsäure und „tierische Materie" angab, oft Gegenstand von Analysen gewesen. BRACONNOT (8) analysierte den Pollen der Typha latifolia und fand darin Zucker und Stärke. Der Pollen von Pinus silvestris enthält nach SCHULZE und PLANTA (9) 11,24 % Saccharose und 7,06 % Stärke, nach KRESLING (10) 12,075 % Saccharose und 7,4 % Stärke. Im Pollen von Corylus Avellana ist nach PLANTA (11) 14,7 % Saccharose vorhanden und 5,26 % Stärke. Hingegen wurde von STIFT (12) im Zuckerrübenpollen nur eine ganz geringe Menge von Rohrzucker gefunden; Stärke und Dextrin bildeten 0,80—0,82 % der Pollensubstanz. Bei der Reifung machen die Pollenkörner allgemein ein stärkereiches

---

1) MAURENBRECHER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *39*, 3581 (1906). — 2) FREAR u. BROWNE jun., Ann. Rep. Pennsylv. Agr. Exp. Stat. (1905). — 3) SACHS, Flora (1863), p. 200. — 4) L. HARTER, The Plant World, *13*, 144 (1910). — 5) R. COMBES, Assoc. Franc. Avanc. Sci. Congr. Lille (1910), p. 525. — 6) WEHMER, Ber. Botan. Ges., *10*, 152 (1892); Landw. Jahrb. (1892), *III*. Ferner FRUHWIRTH u. ZIELSTORFF, Landw. Versuchsstat., *55*, 9 (1901). TUCKER u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *48*, 39 (1900); Ber. Chem. Ges., *32*, 2575 (1899). — 7) FOURCROY u. VAUQUELIN, Gilb. Ann., *15*, 298 (1803). — 8) BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *42*, 91 (1829). — 9) E. SCHULZE u. PLANTA, Ztsch. physiol. Chem., *10*, 326 (1886). — 10) KRESLING, Arch. Pharm., *229*, 389 (1891). — 11) PLANTA, Landw. Versuchsstat., *31*, 97 (1884); *32*, 215 (1885). — 12) STIFT, Just Jahresber. (1895), *I*, 304; Chem. Zentr. (1896), *I*, 45; (1901) *I*, 903.

Stadium durch, welches nach TISCHLER (1) auch beim Pollen tropischer Pflanzen nicht fehlt. Es gibt Pflanzen, wo der Pollen in ökologischer Hinsicht als Beköstigungsmaterial für die Blütenbesucher dient. Dort persistiert die Stärke reichlich auch im ausgebildeten Pollen, z. B. bei Cassia fistula. Nach TISCHLER ist hier im reifen Pollen keine Diastase vorhanden. Viel Stärke enthält nach MANGIN (2) der Pollen von Coniferen und Nymphaeaceen. Dort ist die Resorption erst beim Austreiben der Pollenschläuche zu beobachten. Übrigens sind nach MOLISCH (3) auch in den Pollenschläuchen noch Amylumkörnchen zu sehen und bei Kultur in Zuckerlösung verfolgte MANGIN die Bildung neuer Stärke im Pollenkorn und Pollenschlauch in reichlichem Maße.

Die Beobachtungen von STRASBURGER (4), wonach die Pollenschläuche von Agrostemma Githago häufig die Membran an Narbenpapillen durchbohren, sowie die gleichen Beobachtungen von RITTINGHAUS (5) weisen auf die Bildung von Cytase durch Pollenschläuche hin. Von anderen Enzymen hat VAN TIEGHEM (6) im reifen Pollen verschiedener Pflanzen Invertin festgestellt. Außer Invertin fand GREEN (7) auch noch Diastase in Pollenkörnern und -schläuchen. Sie ließ sich aus diesem Material mit Glycerin extrahieren.

§ 2.

Kohlenhydrate in Früchten.

Das Fleisch von saftigen Früchten ist in der Regel reich an Kohlenhydraten, unter denen im unreifen Zustande die Stärke, im reifen Zustande verschiedene Zuckerarten, vor allem Glucose und Fructose, den Hauptbestandteil bilden. Durchschnittswerte für den Gehalt einheimischer Obstsorten an Zucker sind nach KÖNIGS Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel folgende Zahlen:

In Prozenten der Trockensubstanz

Apfel . . .	47,50	Mirabelle . .	19,42	Erdbeere .	49,97
Birne . . .	48,49	Pfirsich . .	22,39	Himbeere .	28,19
Zwetsche .	32,35	Aprikose . .	24,98	Heidelbeere.	23,28
Pflaume . .	23,51	Kirsche . .	50,69	Brombeere .	32,67
Reineclaude.	16,16	Weintraube .	65,88	Maulbeere .	60,10
Stachelbeere	49,30	Johannisbeere	41,71	Preißelbeere	14,71

Einzelne Apfelsorten haben aber über 72 % der Trockensubstanz an Zucker. Nach OTTO (8) ist der zuckerreichste Apfel der „Königliche Kurzstiel" mit 19,24 g Gesamtzucker in 100 ccm Most, die zuckerreichste Birne „Löwenkopf" mit 12,58 g Gesamtzucker in 100 ccm Most.

Ein größerer oder geringerer Gehalt an Saccharose ist sehr häufig zu konstatieren. Im weißen Calville-Apfel wurde 5,6 % Rohrzucker gefunden gegenüber einem Invertzuckergehalt im Safte von 13—14 %.

---

1) G. TISCHLER, Jahrb. wiss. Botan., *47*, 219 (1910). — 2) L. MANGIN, Bull. Soc. Botan., *32*, 337 (1886). — 3) MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Akad., *102*, I, 423 (1893). — 4) STRASBURGER, Neue Untersuch. üb. d. Befruchtungsvorg. b. Phanerogam. (1884), p. 42. — 5) RITTINGHAUS, Verhandl. Nat.hist. Ver. d. preuß. Rheinlande, *43*, 105 (1886). — 6) PH. VAN TIEGHEM, Bull. Soc. Botan., *33*, 216 (1886). — 7) J. R. GREEN, Ann. of Botan., *5*, 511 (1891); Phil. Trans., *185*, 385 (1894). — 8) R. OTTO, Just Jahresber. (1899), *II*, 187.

Einige weitere analytische Daten sind folgende:

Paris quadrifolia: der Beerensaft enthält Saccharose: KROMER (1).

Ananassa sativa: Saft enthält 9,15—15,23% Zucker nach KELLEY (2).

Berberis vulgaris: Früchte enthalten 3,57% Zucker nach LENSSEN (3).

Saft aus unreifen Morusfrüchten: 2,74% Zucker: WRIGHT und PATTERSON (4).

Hagebutten enthalten 10,2—13,76% Invertzucker und 0,59—2,43% Rohrzucker nach WITTMANN (5).

Saft aus fast reifen Fragariafrüchten führt 1,28—3,04% reduzierenden Zucker und 0,34—1,23% Saccharose nach PARIS (6).

Eriobotrya japonica führt Saccharose und Invertzucker, Sorbus domestica und Mespilus germanica nur reduzierenden Zucker nach BORNTRÄGER (7).

Das Fruchtmus von Gymnocladus canadensis enthält je 15% an Saccharose und reduzierendem Zucker nach STONE und TEST (8).

Ceratonia siliqua: in den Früchten bis über 43% Gesamtzucker nach BALLAND (9).

Citronensaft enthält 2,45% Glucose nach CARLES (10).

Vitis vinifera: Rohrzucker ist in manchen Sorten von Weinbeeren tatsächlich enthalten nach GORE und ALWOOD (11).

Fruchtsaft von Punica Granatum enthält nach BORNTRÄGER u. PARIS (12) 7,81—13,69% reduzierenden Zucker.

Opuntia-Früchte: Fructose, Glucose, vielleicht auch Pentose, nach HARE (13).

Arbutus Unedo sowie Diospyros virginica, Lotus und Kaki enthalten Invertzucker nach BORNTRÄGER (7).

Vaccinium macrocarpum führt im Saft 2,23% Zucker nach PRESCOTT (14).

Vaccinium Myrtillus, Fruchtsaft: 8,84% Invertzucker; Oxycoccos: Fruchtsaft 8,20% Invertzucker nach FEDER (15).

Solanum Lycopersicum enthält 3,105% Glucose nach BOTH (16).

Coffea arabica, reife trockene Früchte enthalten nach BOUSSINGAULT (17) 8,73% Invertzucker und 2,37% Rohrzucker.

Symphoricarpus racemosa enthält in den Beeren 5,9% Invertzucker nach HERMANN und TOLLENS (18).

Viburnum dentatum, Beeren enthalten 35,74% Zucker nach BLAKE (19).

Viburnum Lentago führt Invertzucker nach GILLETTE (20).

Citrullus vulgaris, führt im Saft der reifen Frucht, der 43 Gewichtsprozente ausmacht, 5,5% reduzierenden Zucker und meist mehr als 1% Saccharose: SHERWIN und MAY (21).

---

1) KROMER, Arch. Pharm., *239*, 393 (1901). — 2) W. P. KELLEY, Journ. Ind. and Eng. Chem. (1911), p. 403. — 3) E. LENSSEN, Ber. Chem. Ges., *3*, 966 (1870). — 4) A. WRIGHT u. PATTERSON, Journ. Chem. Soc., *33*, 78 (1878). — 5) WITTMANN, Chem. Zentr. (1904), *I*, 820. — 6) G. PARIS, Chem.-Ztg., *26*, 248 (1902). — 7) A. BORNTRÄGER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *5*, 145 (1902). — 8) STONE u. TEST, Amer. Chem. Journ., *15*, 660 (1893). — 9) BALLAND, Journ. Pharm. et Chim. (6), *19*, 569 (1904). — 10) P. CARLES, Just Jahresber. (1878), *I*, 251. — 11) H. C. GORE, Journ. Ind. and Eng. Chem. (1909), p. 436. ALWOOD, Ebenda (1910), p. 481. — 12) BORNTRÄGER u. PARIS, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel (1898), p. 158. — 13) R. F. HARE, Biochem. Bull., *2*, 173 (1912). — 14) PRESCOTT, Just botan. Jahresber. (1878), *I*, 251. — 15) E. FEDER, Pharm. Zentr. Halle, *53*, 1321 (1912). — 16) BOTH, Just botan. Jahresber. (1890), *II*, 429. — 17) BOUSSINGAULT, Compt. rend., *91*, 639 (1880); Agronomie, *7*, 77. — 18) HERMANN u. TOLLENS, Lieb. Ann., *230*, 50 (1885). — 19) C. R. BLAKE, Chem. News, *100*, 210 (1910). — 20) GILLETTE, Ebenda, *103*, 205 (1911). — 21) SHERWIN u. MAY, Journ. Ind. and Eng. Chem. (1912), p. 585.

Eine große Anzahl tropischer Früchte hat PRINSEN GEERLIGS (1) analysiert, wonach 100 Teile des Fruchtfleisches an Zucker die nachstehenden Mengen aufwiesen:

	Saccharose %	Glucose %	Fructose %	Gesamtzucker %
Achras Sapota	7,02	3,7	3,4	14,12
Ananassa sativa	8,61	1,0	0,6	10,21
Anona muricata	2,53	5,05	4,04	11,62
„ reticulata	—	6,20	4,22	10,42
„ squamosa	0,5	5,40	3,6	9,50
Artoearpus integrifol.	3,7	1,14	—	4,84
Averrhoea Carambola	0,82	5,50	3,7	10,02
Carica Papaya	0,85	2,60	2,1	5,55
Cicca nodiflora	—	0,33	1,0	1,33
Citrullus edulis	2,13	—	2,75	4,88
Citrus Aurantium	3,06	2,40	1,60	7,06
Durio zibethinus	8,07	1,80	2,20	12,07
Flacourtia sapida	0,50	0,41	0,70	1,61
Garcinia Mangostana	10,80	1,0	1,20	13,0
Jambosa alba	0,53	3,2	3,20	6,93
Lansium domesticum	9,98	1,67	2,50	14,15
Mangifera indica dulcis . . .	9,48	0,62	1,98	11,98
„ „ acida . . .	3,60	—	1,90	5,50
Musa paradisiaca	13,68	4,72	3,61	22,01
Nephelium lappaceum . . .	7,80	2,25	1,25	11,30
Persea gratissima	0,86	0,40	0,46	1,72
Psidium Guajava	1,66	2,00	0,50	4,16
Spondias mangifera	2,94	1,68	1,84	6,46
Tamarindus indica	—	5,81	2,51	8,32
Zalacca edulis	8,07	2,40	—	10,47

Mannit wurde durch BOUSSINGAULT in den reifen Coffeafrüchten zu 2,21 % der Trockensubstanz gefunden; auch die Beeren der Hippophae rhamnoides enthalten nach ERDMANN (2) Mannit. Reife Früchte von Prunus Laurocerasus führen nach VINCENT und DELACHANAL (3) Mannit und Sorbit in gleicher Menge. Sorbit ist bei Pomaceen verbreitet: in den Früchten von Sorbus Aucuparia nach BOUSSINGAULT (4), in Birnen, Äpfeln und Mispeln nach VINCENT und DELACHANAL (5).

Als Beispiele für den Gang der Reifung und die damit verbundenen Änderungen im Zuckergehalte seien noch einige Daten beigefügt. Für Pirus salicifolia macht JOHANSON (6) folgende Angaben:

	15. Juli %	30. Juli %	14. Aug. %	28. Aug. %	14. Sept. %	28. Sept. %	12. Okt. %
Trockensubstanz . .	47,29	49,29	46,58	49,06	39,59	36,30	38,01
Wassergehalt . . .	52,79	50,71	53,42	50,94	60,42	63,69	61,99
Asche	1,18	2,05	2,43	1,37	1,80	1,57	1,73
Zucker	1,32	1,58	2,13	3,67	9,06	9,28	11,31
Stärke	3,50	7,04	5,96	8,30	6,53	6,40	6,84

1) PRINSEN GEERLIGS, Chem.-Ztg., *21*, 719 (1897). — 2) ERDMANN, Ber. Chem. Ges., *32*, 3351 (1899). — 3) VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., *114*, 486 (1892). — 4) BOUSSINGAULT, Ann. de Chim. et Phys. (4), *26*, 376. — 5) VINCENT u. DELACHANAL, Bull. Soc. Chim. (2), *22*, 264. — 6) E. JOHANSON, Apoth.-Ztg., *6*, 369 (1891).

Für die Reifung von Prunus Avium gab KEIM (1) die folgenden Zahlen:

	Durchschnittsgewicht von 10 Früchten	Wasser	Trocken-subst.	Gesamt-säure	Zucker	Asche
	g	%	%	%	%	%
Grün, erbsengroß, 15. Mai	6,375	88,88	11,12	0,213	2,93	0,478
Wenig größer, 21. Mai . .	8,259	83,73	16,27	0,310	3,13	0,516
Größer, gefärbt, 28. Mai . .	13,210	82,13	17,87	0,412	4,42	0,646
Annähernd reif, 10. Juni .	30,800	83,63	16,35	0,421	9,12	0,656
Vollreif, 19. Juni	37,190	81,22	18,78	0,462	10,26	0,739

Früchte von Vaccinium wurden durch OMEIS und OELZE (2) untersucht. Für die Heidelbeere konstatierte OMEIS folgenden Gang der Zuckerbildung:

	Wasser	Trockensubstanz	Acidität	Invertzucker	Rohrzucker
	%	%	%	%	%
9. Juni: Beeren grün . . .	82,55	17,45	0,65	0,02	0,17
25. „ Beginn der Rötung	76,87	23,13	1,62	0,42	0,74
25. „ rote Beeren . . .	—	—	1,82	1,90	—
7. Juli: Übergang in Blau .	79,47	20,53	1,58	1,90	—
12. „ Blaureife Beeren .	83,50	16,50	1,07	5,06	—

Vaccinium Vitis Idaea zeigt nach OELZE analoge Veränderungen.

Indem auf die Untersuchungen der Reifung der Früchte von Amygdalus persica durch BIGELOW und GORE (3) sowie auf die Arbeit von LECLERC DU SABLON (4) über Reifung von Cucurbitaceenfrüchten verwiesen werden soll, seien noch die von SCURTI und DE PLATO (5) an reifenden Orangen ermittelten Zahlen angeführt; die hier vorkommenden Zuckerarten sind Glucose, Fructose und Saccharose.

	Reduzierender Zucker %			Nichtreduzierender Zucker %		
	süße	gewöhnl.	bittere	süße	gewöhnl.	bittere Sorte
16. November .	6,13	2,38	1,56	0,57	2,76	0,94
1. Dezember .	6,85	2,64	1,77	1,25	3,32	1,13
16. „ . .	6,85	3,00	2,37	0,71	3,23	0,65
1. Januar . . .	7,95	2,92	2,32	1,05	3,78	1,97
18. „ . . .	—	3,33	2,93	—	3,13	2,05

Die Reifung der Frucht von Solanum Lycopersicum verfolgte ALBAHARY (6).

Invertin, welches von MARTINAND (7) für Traubenbeeren speziell nachgewiesen ist, dürfte wohl in keiner Frucht, wo Saccharose und Invertzucker gemeinsam auftreten, fehlen, doch sind generelle Untersuchungen hierüber nicht vorhanden. Von besonderem Interesse sind die durch VINSON (8) an der Dattelfrucht aufgefundenen Verhältnisse, wo das Invertin der unreifen Früchte als Endoenzym zurückgehalten wird und auf den Rohr-

1) W. KEIM, Ztsch. analyt. Chem. (1891), p. 401. — 2) TH. OMEIS, Just botan. Jahresber. (1889), *I*, 30. OELZE, Ebenda (1890), *I*, 89. — 3) BIGELOW u. GORE, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 915 (1905). — 4) LECLERC DU SABLON, Compt. rend., *140*, 320 (1905). Amylase im Fruchtsaft von Ecballium: A. BERG, Compt. rend., *154*, 370 (1912). — 5) F. SCURTI u. G. DE PLATO, Ann. Staz. Chim. agr. spez. Rom. (2), *2*, 225 (1907). — 6) ALBAHARY, Compt. rend., *147*, 146 (1908). — 7) MARTINAND, Ebenda, *131*, 808 (1900). — 8) A. E. VINSON, Annual Rep. Univ. Arizona Agr. Exp. Stat. (1907); Plant World, *13*, Nr. 1 (1910).

zucker nicht einwirkt, in der reifen Frucht aber von den Zellen leicht abgegeben wird und die Saccharose hydrolysiert. Invertin ist durch MIERAU (1), sowie durch TALLARICO (2) ferner in reifenden und reifen Bananen gefunden. Bananenfrüchte enthalten im unreifen Zustande große Massen von Stärke, bis zu 85%, bei 12—19,6% Wassergehalt (3). Diese Stärke schwindet in der Reife und Nachreife durch die Einwirkung des diastatischen Fermentes, welches TALLARICO, solange die Früchte grün sind, vorfand. Da PRINSEN GEERLIGS (4) bei der Zuckerbildung in der Nachreife von Pisang und Mangopflaume das Enzym nicht nachweisen konnte, so wäre wohl an ein Endoenzym zu denken. In der Nachreife verschwindet die Stärke völlig und es treten große Rohrzuckermassen auf. LINDET (5) fand in brasilianischen Früchten 8,2% Saccharose und 2,6% reduzierenden Zucker, während in den an importierten Bananen durch RICCIARDI (6) angestellten Analysen, offenbar infolge Inversion, nur mehr 0,2 des Gesamtzuckers Saccharose war.

Nach BAILEY (7) zeigen folgende Zahlen die stofflichen Unterschiede zwischen unreifen und reifen Bananenfrüchten:

	Reduzier. Zucker	Zucker nach Inversion	Dextrin usw.	Stärke	Kohlenhydrate total
Unreif . .	0,08%	0,15%	0,5 %	13,99 %	16,93%
Reif . . .	4,21%	5,82%	3,43%	0,71%	14,92%

Der in Früchten abgelagerte Zucker wird zum größten Teil nicht an Ort und Stelle, sondern in den Blättern gebildet. Nach Entblätterung von Weinstöcken sah MARESCALCHI (8) den Zuckergehalt der Beeren von 21,0% auf 17,5% sinken und die Säure von 14 ‰ auf 17,5 ‰ ansteigen.

Siebzehntes Kapitel: **Der Kohlenhydratstoffwechsel bei phanerogamen Parasiten und Saprophyten.**

Die merkwürdigen Ernährungsverhältnisse der grünen und chlorophyllfreien Parasiten und Saprophyten unter den Blütenpflanzen sind selbst bei den mitteleuropäischen Formen trotz vieler umfassender Untersuchungen, die im Laufe der Zeit über die Lebensweise dieser Gewächse sowie über den anatomischen Bau und den Zusammenhang mit der Wirtspflanze angestellt wurden, in den meisten Stücken noch unbekannt. Speziell der Kohlenhydratstoffwechsel bedarf noch bei fast allen phanerogamen Saprophyten und Parasiten einer eingehenden Aufklärung.

Früher hatte man sich damit begnügt, den chlorophyllführenden sich durch Wurzelhaustorien ernährenden Parasiten aus den Gruppen der Santalaceen und Rhinanthaceen selbständige Kohlensäureassimilation zuzuschreiben und hatte eine Bedeutung des Parasitismus für den Kohlenhydratstoffwechsel gänzlich in Abrede gestellt. Sodann behaup-

---

1) MIERAU, Chem. Zentr. (1893), *II*, 535. — 2) G. TALLARICO, Arch. Farm. Sperim., *7*, 27 (1908). — 3) SCHELLMANN, Der Pflanzer, *2*, 353 (1906). — 4) PRINSEN GEERLIGS, Archief voor de Java Suik. Ind. (1908), Nr. 5, p. 267. — 5) LINDET, Bull. Soc. Chim., *40*, 65 (1882). MARCANO u. MUNTZ, Ber. Chem. Ges., *12*, 668 (1879). — 6) RICCIARDI, Compt. rend., *95*, 393; Ber. Chem. Ges., *15*, 2389 (1882). — 7) BAILEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1706 (1912). — 8) A. MARESCALCHI, Staz. sper. agr. ital., *45*, 940 (1912).

tete aber BONNIER (1), daß die Chloroplasten der Euphrasia-Arten trotz ihres Chlorophyllgehaltes viel weniger aktiv seien als bei anderen grünen Gewächsen. Dies hat sich jedoch nicht bewahrheitet. PFEFFER und EWART (2) zeigten, daß die Chlorophyllkörner der Euphrasien ebenso lebhaft Sauerstoff ausscheiden wie andere Chloroplasten, und HEINRICHER (3) erbrachte durch die an abgeschnittenen Euphrasiasprossen angestellte Jodprobe den Nachweis, daß in den Blättern auch ohne Zusammenhang mit der Wirtspflanze sehr reichlich Stärke entsteht. Ähnlich verhält sich nach HEINRICHER auch Bartschia alpina. Daß es jedoch wirklich grüne Wurzelparasiten gibt, die nachweislich schwächer Kohlensäure assimilieren als andere grüne Pflanzen, konnte HEINRICHER an Tozzia alpina konstatieren, einer Pflanze, welche übrigens eine lange Lebensperiode als unterirdischer Holoparasit durchläuft. Tozzia hat nach HEINRICHER stets einen etwas gelblichen Ton in ihrer Laubfarbe und bestätigt so die ältere Meinung, daß der Chlorophyllgehalt ein deutlicher Hinweis auf die Intensität der selbständigen Kohlensäureassimilation sei. HEINRICHER (4) wies ferner nach, daß unsere heimischen Melampyrumarten typische Wurzelparasiten sind, so wie es von Alectorolophus und Euphrasia schon lange feststeht. Nach L. KOCH (5) sind bei diesen Gewächsen die Haustorien in einen resorbierenden Teil und einen extramatrical gelegenen, als Reservestoffbehälter fungierenden Teil physiologisch gegliedert. Doch dürften in dem als Speicherorgan dienenden knopfartigen Teil des Haustoriums kaum Kohlenhydrate in erheblichem Maße vorhanden sein. Die ähnlichen Verhältnisse der Santalaceen sind durch BARBER für die Wurzelhaustorien von Santalum (6) sowie durch FRAYSSE für Osyris in neuerer Zeit erläutert worden (7). KUSANO hat sich mit dem Parasitismus von Aeginetia befaßt (8).

Die chlorophyllarmen und chlorophyllfreien Formen der Parasiten und Saprophyten sind in ihren Hauptvertretern meist anatomisch sehr ausführlich untersucht worden, bezüglich ihres Kohlenhydratstoffwechsels aber sind nur gelegentlich gefundene Einzelheiten bekannt geworden. Cuscuta monogyna wurde durch MOLLIARD (9) in zuckerhaltiger Nährlösung mit Erfolg gezogen und darin auch zur Blüte gebracht. Die Haustorienbildung wurde jedoch durch diese Ernährungsweise nicht beeinträchtigt. Beim Vordringen der Haustorien von Cuscuta in den Geweben der Wirtspflanze spielen nach den Feststellungen von PEIRCE (10) neben der mechanischen Wirkung zellwandlösende Enzyme eine wichtige Rolle, wie KOCH (11) vor längerer Zeit vermutet hatte. Die sekretorischen Vorgänge an den Cuscutahaustorien hatte übrigens bereits MOHL (12) nicht unbeachtet gelassen. PEIRCE fand zweifellos eine Cytase in dem Haustorialsekret und konnte auch eine starke amylolytische Wirkung des Sekretes durch Korrosion von Starkekörnern nachweisen.

---

1) G. BONNIER, Compt. rend., *113*, 1047 (1891). — 2) PFEFFER, Ber. math.-phys. Kl. d. sächs. Ges. d. Wiss. (1896). EWART, Journ. Linn. Soc., *31*, 446 (1896). — 3) HEINRICHER, Jahrb. wiss. Botan., *32*, 438 (1898); *36*, 706 (1901). — 4) E. HEINRICHER, Ber. Botan. Ges., *22*, 411 (1904); Jahrb. wiss. Botan., *46*, 273 (1909). L. GAUTIER, Rev. gén. Botan., *20*, 67 (1908). — 5) L. KOCH, Ber. Botan. Ges., *5*, 350 (1887); Jahrb. wiss. Botan., *20*, I (1889). — 6) C. A. BARBER, Dept. Agr. India, Bot. Ser. (1907), *I*, 1. — 7) A. FRAYSSE, Diss. (Montpellier 1906). — 8) S. KUSANO, Beihefte botan. Zentr., *24*, I, 286 (1909). — 9) MOLLIARD, Compt. rend., *147*, 685 (1908). — 10) PEIRCE, Ann. of Botan., *8*, 105 (1894). — 11) KOCH, Die Klee- u. Flachsseide (1880), p. 56. — 12) MOHL, Bau u. Winden der Ranken (1827).

Über die Reservestoffablagerungen bei Holoparasiten sind wir durch HEINRICHER (1) für Lathraea clandestina und Squamaria näher unterrichtet. In dem großzelligen Rindenparenchym der Lathraea clandestina-Haustorien sind meist viele Stärkekörner vorhanden, die sich gewöhnlich mit Jod rein blau färben, jedoch öfters auch einen rötlichen Ton bei der Jodreaktion geben. In dem Tracheiden führenden zentralen Teil findet sich oft reichlich kleinkörnige Stärke, die sich mit Jod rein rot färbt. Lathraea Squamaria enthält die erwähnte Rindenstärke nicht, wohl aber die kleinkörnige jodrötende Form. Bemerkenswert ist es, daß eine ganze Reihe von chlorophyllfreien und chlorophyllhaltigen saprophytischen Phanerogamen, wie unter den Orchideen Epipogon, Limodorum, Goodyera, Malaxis u. a., ferner Gentianaceen, wie Sweertia, Cotylanthera (2) kleine Stärkekörner, die sich mit Jod rot färben, in reichlicher Menge enthalten. Über die Stärkespeicherung im Rhizom von saprophytischen Erdorchideen, Coralliorhiza, hat MAC DOUGAL (3) Mitteilungen gemacht, und der Stärkegehalt des unterirdischen Stammes und anderer Teile der Neottia Nidus wurde bereits durch DRUDE (4) festgestellt. Monotropa Hypopitys enthält nach RUSSOW (5) jodrötende Stärke. Nach W. MAGNUS (6) führen im Wurzelsystem der Neottia selbst die von dem endotrophen Mycorrhizapilz bewohnten Zellen der Rinde oft kleinkörnige Stärke. Neottia neigt sehr stark zur vegetativen Vermehrung, so daß diese Stärkevorräte eine physiologische Notwendigkeit darstellen (7). Für die Orobanchen und verwandte Parasiten fehlen Angaben.

Die Aufnahme der Kohlenhydrate durch alle diese parasitisch und saprophytisch lebenden Pflanzen ist ein schwieriges experimentelles Problem und erst in wenigen Punkten einigermaßen bestimmbar. In neuerer Zeit ist die bereits durch FRANK (8) geäußerte Ansicht, daß die mit endotropher Mycorrhiza ausgerüsteten Saprophyten durch die Verdauung der Pilzhyphen und Resorption der aus den zugrundegehenden Teilen des Mycels gelieferten Kohlenstoffverbindungen mindestens einen wesentlichen Teil ihres Kohlenstoffbedarfs decken, durch W. MAGNUS und SHIBATA (9) sehr wahrscheinlich gemacht worden. Doch sind wir weit davon entfernt, einen einigermaßen befriedigenden Einblick in den Chemismus dieser Vorgänge zu besitzen, nachdem einstweilen vorzüglich morphologische Methoden zur Untersuchung dieses Problems herangezogen worden sind. Die ektotrophe Mycorrhiza scheint nach den Untersuchungen von STAHL (10) keine Bedeutung für die Kohlenstoffgewinnung aus dem Humussubstrate zu besitzen, sondern vor allem einen Ersatz für die mangelhafte Wurzelhaarbildung darzustellen.

---

1) HEINRICHER, Beitr. Biol. d. Pfl., *7*, 342 (1896). — 2) FIGDOR, Ann. jard. botan. Buitenzorg, *14*, 224 (1896). — 3) MAC DOUGAL, Contrib. New York. Botan. Gard. (1899). Symbiose and Saprophytism, p. 520. — 4) DRUDE, Biol. v. Monotropa u. Neottia (1873). — 5) RUSSOW, Auskleidung d. Intercellularen. Sitz.ber. Dorpater Naturf. Ges., *7*, I (1884). DRUDES „Monotropin" ist wohl mit der jodrötenden Stärke identisch. — 6) WERN. MAGNUS, Jahrb. wiss. Botan., *35*, II (1900). — 7) Vgl. J. PEKLO, Flora, *96*, 260 (1906). — 8) A. B. FRANK, Ber. Botan. Ges., *9* (1891). — 9) SHIBATA, Jahrb. wiss. Botan., *37*, 644 (1902). — 10) STAHL, Ebenda, *34*, IV (1900).

Achtzehntes Kapitel: **Resorption von Kohlenstoffverbindungen durch Wurzeln und Blätter von Phanerogamen.**

§ 1.

Wurzeln.

Die Resorption von Kohlenstoffverbindungen durch Phanerogamenwurzeln ist tatsächlich möglich und hat sich sowohl für stickstoffreie als stickstoffhaltige Substanzen erweisen lassen. Es steht mithin der Annahme nichts im Wege, daß auch im normalen Leben der Pflanzen eine Aufnahme von Kohlenstoffverbindungen durch das Wurzelsystem vorkommen kann. Es bleibt jedoch noch zu bestimmen, ob in der Natur faktisch Verhältnisse existieren, unter denen grüne Pflanzen mit Vorteil von Kohlenstoffverbindungen des Wurzelsubstrates Nahrung ziehen und wenigstens teilweise neben der normalen Kohlensäureassimilation regelmäßigen Nutzen hiervon haben. Bezüglich der Saprophyten wurden die wenigen einschlägigen Erfahrungen im Voranstehenden dargelegt und die Verhältnisse autotropher Pflanzen finden besser bei der allgemeinen Behandlung des Verhältnisses der Pflanzen zum Boden gelegentlich der Besprechung der Aschenstoffaufnahme Erörterung. Hier genüge der Hinweis, daß erfahrungsgemäß Landpflanzen in völlig kohlenstoffreiem Boden ihr normales Fortkommen finden können, und wie schon LIEBIG überzeugend dartat, die allgemeinen Verhältnisse der Humusbildung durch Pflanzenreste sehr dagegen sprechen, daß die Kohlenstoffausnutzung eine erhebliche sein kann. Hierzu kommen die neueren Erfahrungen der Bodenbacteriologie, welche die Überlegenheit der Konkurrenz der Mikroben des Bodens bei der Ausbeutung der Humusstoffe hinreichend erwiesen haben.

Immerhin sind die Versuche, welche die Möglichkeit einer künstlichen Versorgung mit Kohlenstoffverbindungen mittels der Wurzeltätigkeit erwiesen haben, von hohem Interesse. Nachdem BOEHM (**1**) zum ersten Male die Möglichkeit einer Zuckeraufnahme durch die Wurzeln gezeigt hatte, gelang es ACTON (**2**) bei Pflanzen, die in Nährlösung kultiviert waren, auch im Dunkeln Stärkebildung in den grünen Teilen zu beobachten, sobald 1 % Glucose, 0,5 % Glycerin, 0,5 % Saccharose, 1 % Inulin oder 1 % lösliche Stärke durch die Wurzeln dargereicht worden war. Hingegen war das Resultat ein negatives bei Darreichung von Dextrin, Glykogen, Lävulinsäure, Humusextrakt, Acrolein, Allylalkohol, Acetaldehyd oder Aminoäthylalkohol. LAURENT (**3**) kultivierte Maispflanzen am Licht in Nährlösung, welcher Glucose oder Invertzucker zugesetzt war, unter Beachtung sorgfältigen Fernhaltens von Bacterien. Auch dieser Forscher konnte an den Kulturen mit Zucker eine stärkere Zunahme an Trockengewicht, eine dunklere Farbe der grünen Blätter im Gegensatz zu den zuckerfreien Kontrollkulturen sowie eine Abnahme des Zuckergehaltes der Nährlösung feststellen. Die Pflanzen hatten demnach Zucker aufgenommen und verarbeitet. Die moderne Versuchstechnik verlangt allerdings zur Beweiskraft derartiger Experimente vollständige Abwesenheit von Mikroben, welche die dargereichten organische

---

1) J. BOEHM, Botan. Ztg. (1883), p. 54. — **2**) H. Acton, Proceed. Roy 47, 150 (1890). — **3**) J. LAURENT, Compt. rend., *125*, 887 (1897); *127*, 786 *135*, 870 (1902); Soc. Biol. (1905), Nr. 3.

Stoffe verändern könnten. Viele Untersuchungen haben gezeigt, daß dies nicht so leicht zu erreichen ist. Trotz aller verbesserten Methoden zur sterilen Kultur von höheren Pflanzen (1) ist es erfahrungsgemäß am schwersten das Aussaatmaterial bacterienfrei zu machen, so daß es am besten zu sein scheint, Antiseptica anzuwenden und auf die vollständige Entfernung der den Samen anhaftenden Mikrobenkeime zu verzichten (2). Nach ARCICHOVSKIJ (3) sind jedoch Samen innerhalb ganz unverletzter Früchte sicher keimfrei, und man hat bei Benützung solcher reifer Früchte dann tatsächlich das gewünschte sterile Aussaatmaterial zur Hand. In neuerer Zeit haben sich besonders MOLLIARD, LUBIMENKO und LEFÈVRE (4) mit Erfolg bemüht, die Resorption von Kohlenstoffverbindungen durch Phanerogamenwurzeln zu studieren. Dabei ergab es sich, daß grüne Pflanzen ohne Kohlensäurezufuhr durch zucker- oder mannithaltige Nährlösung versorgt werden können. Jedoch ist Zutritt von schwachem Licht nötig, das so wenig intensiv zu sein braucht, daß es merkliche Kohlensäureassimilation nicht unterhalten kann. Es ist nicht völlig aufgeklärt, wie diese Ergebnisse zu verstehen sind, doch wäre es immerhin möglich, daß eine, wenn auch außerordentlich schwache, Ausübung der normalen Blattfunktion nötig ist, um ungestörte Ernährung aufrecht zu erhalten. Bemerkenswert ist es sodann, daß nicht alle Zuckerarten unterschiedslos von beliebigen Pflanzenspezies verarbeitet werden, sondern z. B. Saccharose von Nasturtium nicht ausgenutzt wird, während Rhaphanus diese ebenso verarbeitet wie Glucose. LUBIMENKO gibt an, Alkoholgärung des Zuckers durch die aufnehmenden Wurzeln beobachtet zu haben. Stickstoffhaltige Verbindungen sind besonders in den Versuchen von LEFÈVRE berücksichtigt worden, und Fütterung mit Amiden konnte das Anfangsgewicht der Pflanzen binnen 10—14 Tagen verdreifachen. Rhaphanuswurzeln nehmen nach MOLLIARD Pepton oder Asparagin gut auf. Nach RAVIN (5) sind organische Säuren in verdünnter Lösung trefflich geeignet, besser als die Neutralsalze derselben. Nach LÖVINSON werden Formiate, Acetate und Propionate von Phanerogamenwurzeln wohl aufgenommen, entfalten jedoch selbst bei allmählicher Steigerung der Dosis kaum jemals einen nennenswerten Nährerfolg (6). Nach ZALESKI und MARX (7) zersetzen Keimlinge von Pisum, Lupinus, Faba (nicht aber unreife Erbsen) Brenztraubensäure, gerade so wie Hefe, in CO_2 und Acetaldehyd, enthalten also Carboxylase. BOKORNY (8) nimmt an, daß Methylalkohol von grünen Pflanzen durch die Wurzeln in einem gewissen Ausmaße nicht nur aufgenommen, sondern auch ausgenutzt werden kann. Für den Äthylalkohol hingegen soll das gleiche nicht gelten.

Wenn in der Natur wirklich verschiedene Kohlenstoffverbindungen durch die Wurzeln aufgenommen werden sollten, so hätte man wohl die Ausscheidung von hierzu dienlichen Fermenten durch die Wurzeln zu erwarten. Nach den vorliegenden Erfahrungen kann es sich jedoch bei

---

1) Apparate zur sterilen Kultur höherer Pflanzen: R. COMBES, Compt. rend., *154*, 891 (1912). V. GRAFE, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *6*, 139 (1912). — 2) Vgl. R. DE ZEEUW, Zentr. Bakt., *31*, 4 (1911). — 3) V. ARCICHOVSKIJ, Ebenda, *36*, 421 (1912). — 4) MOLLIARD, Compt. rend., *141*, 389 (1905); *142*, 49 (1906); Bull. Soc. Botan., *56*, 382 (1909); *55*, 636 (1908); *53*, 61 (1906); Rev. gén. Botan., *19*, 242 (1907). W. LUBIMENKO, Compt. rend., *143*, 130 u. 516 (1906). J. LEFÈVRE, Ebenda, *141*, 211, 664, 834, 1035 (1905); *142*, 287 (1906); *143*, 322 (1906). MAZÉ, Ebenda, *128*, 185 (1899); *139*, 470 (1904). — 5) RAVIN, Ebenda, *154*, 1100 (1912). — 6) O. LÖVINSON, Botan. Zentr., *83*, 1 (1900). — 7) W. ZALESKI u. E. MARX, Biochem. Ztsch., *48*, 175 (1913). — 8) TH. BOKORNY, Zentr. Bakt., *30*, 53 (1911).

Enzymausscheidungen von Wurzeln von Blütenpflanzen höchstens um vereinzelte Vorkommnisse, jedoch nicht um allgemein verbreitete Einrichtungen handeln. Schon DUCLAUX (1) wies auf Grund kritischer Versuche die Ansicht ab, daß Phanerogamenwurzeln Invertin, Diastase oder Emulsin sezernieren. Auch die später von MOLISCH (2) vertretene Meinung, daß bei Wurzeln tatsächlich invertierende und diastatische Wirkungen vorkommen, hat sich nach eigenen unter sorgfältiger Vermeidung von Verletzungen und Bacterienwirkungen angestellten Versuchen (3) nicht beibehalten lassen, so wie auch WOHLLEBE (4) höchstens eine gelegentliche Enzymausscheidung durch Wurzeln zugestehen kann. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß es derzeit noch unbekannte Fälle von wirklicher und biologisch bedeutsamer Enzymausscheidung durch manche Wurzeln gibt. Mit großer Reserve nehme ich auch die älteren Angaben auf, wonach beim Durchbrechen der Seitenwurzeln Enzymwirkungen auf das Gewebe der Mutterwurzel entfaltet werden und der Durchbruch nicht nur auf Rechnung von mechanischen Wirkungen zu stellen ist (5).

So wird auch die im natürlichen Boden häufig vorkommende Durchbohrung von Pflanzenbestandteilen durch wachsende Wurzeln voraussichtlich nur durch mechanische Mittel zustande kommen und die Annahme zellhautlösender Enzyme (6) ist durch nichts gerechtfertigt. Überhaupt stimmen alle diese Befunde darin überein, daß eine Verarbeitung von Humusstoffen durch Phanerogamenwurzeln, wie dieselbe früher allgemein angenommen wurde (7), und selbst in neuerer Zeit in der Literatur noch hier und da immer wieder auftaucht (8), nicht stattfindet. Die kritischen Untersuchungen von MOLLIARD (9) kamen zu dem Ergebnisse, daß bei Rhaphanus wohl Kohlensäure aus Humusstoffen aufgenommen wird, nicht aber eine Ausnützung von Humusstoffen stattfindet oder höchstens in unbedeutendem Maße. Die Abwesenheit von Enzymen in den von Wurzeln ausgeschiedenen Sekreten, verhindert es nach MAZÉ (10) nicht, daß selbst kolloidale Stärkelösung aufgenommen wird, so daß also Bodenkolloide immerhin als direkt aufnehmbar erscheinen.

§ 2.

Blätter und Laubsprosse.

Die Entdeckung, daß in Chloroplasten von Blättern, für deren vorherige Entstärkung durch hinreichend lange Verdunklung gesorgt wurde, im Dunkeln durch künstliche Zuckerzufuhr Stärkebildung hervorgerufen werden kann, verdanken wir J. BOEHM (11). Normale und etiolierte Blätter sind hierzu gleich gut geeignet und es hängt, wie spätere Forschungen ergaben, das Gelingen des Versuches nur von der ver-

---

1) DUCLAUX, Compt. rend., *100*, 66 (1885). — 2) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *96*, I (1887). — 3) F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Botan., *29*, 321 (1896). — 4) WOHLLEBE, Diss. (Leipzig 1911). — 5) REINKE, Hansteins botan. Abhandl., *1*, 3. VONHÖNE, Flora (1880), p. 227. PH. VAN TIEGHEM u. DOULIOT, Bull. Soc. Botan., *33*, 252 (1886). — 6) Z. B.: HÖVELER, Jahrb. wiss. Botan., *24*, 283 (1892). — 7) Vgl. MOLESCHOTT, Physiol. d. Stoffwechsels, p. 58 (Erlangen 1851). — 8) Z. B.: CAILLETET, Compt. rend., *152*, 1215 (1911). In den Versuchen von COPPIN, Biochem. Journ., *6*, 416 (1912) dürfte es sich wohl um Verwechslung mit Reizwirkungen auf das Wurzelwachstum handeln. — 9) MOLLIARD, Compt. rend., *154*, 291 (1912). — 10) MAZÉ, Ebenda, *152*, 783 (1911). — 11) J. BOEHM, Botan. Ztg. (1883), p. 36.

wendeten Pflanzenspezies sowie von der dargereichten Kohlenstoffverbindung ab.

A. MEYER (1), der sich in der Folge eingehend mit der Stärkebildung aus zugeführter Kohlenstoffnahrung bei abgetrennten Laubblättern befaßt hat, fand relativ wenige Stoffe als ein hierbei geeignetes Material. Sehr allgemein erzielt man Erfolge mit Glucose und Fructose; Galactose ist bei Caryophyllaceen nach MEYER in bestimmtem Grade geeignet. Mannose wurde von MEYER noch nicht geprüft, ist jedoch nach eigenen Erfahrungen gleichfalls ein von verschiedenen Pflanzenblättern resorbierbares und zur Stärkebildung geeignetes Material. Rohrzucker wirkt fast in allen Fällen als ausgezeichneter Nährstoff; Maltose fand MEYER manchmal sehr günstig. Milchzucker gab fast überall negative Resultate und auch Raffinose war unwirksam. Die Blätter sämtlicher Mannit führender Oleaceen, wie Ligustrum, Syringa, Olea, Phillyrea und Fraxinus bildeten auch auf Mannitlösung Stärke. Dulcit war bedeutend ungünstiger, Erythrit ergab nur negative Resultate. Nach TREBOUX ist für die Blätter von Rosaceen Sorbit zur Stärkebildung sehr geeignet, obwohl er sonst nicht verarbeitet wird (2). Derselbe Forscher fand Adonit in vielen Fällen als ein brauchbares Material zur Stärkebildung (3). Glycerin führte in MEYERS Versuchen vereinzelt zur Stärkespeicherung. SAPOSCHNIKOFF (4) untersuchte besonders die Resorption von Saccharose durch Laubblätter und gab quantitative Belege über den Vorgang. Die grünen und weißen Partien panachierter Blätter wiesen anscheinend keine Differenzen in ihrer Amylumbildung auf. Nach 7tägigem Liegen auf 20%iger Rohrzuckerlösung hatte eine Blatthälfte von Astrapaea Wallichii an Glucose von 0 auf 0,06 g, an Stärke von 0 auf 0,052 g oder 5,3 g auf 1 qm Blattfläche zugenommen. Eine Blatthälfte von Nicotiana zeigte unter den gleichen Verhältnissen ein Plus von 0,097 g Stärke. LINDET (5) verfolgte die Amylumbildung an Zuckerrübenblättern bei Darreichung von Glucose und Fructose.

LAURENT (6) fand in zahlreichen Experimenten mit etiolierten Kartoffelsprossen von allen geprüften Stoffen Stärkespeicherung nur in den Fällen von Glycerin 10,5%, Glucose und Fructose 15%, 10%, 5%, 2,5%, Galactose 10,5%, Saccharose in Konzentrationen zwischen 1—40%, Lactose zwischen 5—25%, und Maltose 5% und 10%. Mannit und Dulcit waren nicht tauglich. Sodann fand NADSON (7) für eine Reihe von Laubblättern Milchzucker, Glycerin, manchmal auch Dextrin tauglich; Inulin ergab nirgends positive Befunde, Mannit nur bei Oleaceen, Dulcit nur bei Ligustrum und Cheiranthus.

MANGIN (8) injizierte verschiedene Laubblätter mit Lösungen von organischen Säuren, um die Ausnützung dieser Stoffe zu prüfen. Ein positives Resultat ergab sich jedoch in keinem Falle, was bezüglich der früheren durch LIEBIG verfochtenen Ansicht über die Bedeutung der organischen Säuren für die Zuckerbildung im Assimilationsprozesse vielleicht als Gegenargument in Betracht zu ziehen ist. Aber während das Erscheinen der Stärke in den zur Amylumbildung befähigten Blättern ein sicheres Zeichen für die erwähnte Resorption und Verarbeitung der betreffenden

---

1) A. MEYER, Botan. Ztg. (1886), p. 105. — 2) O. TREBOUX, Ber. Botan. Ges., *27*, 507 (1909). — 3) TREBOUX, Ebenda, p. 428. — 4) W. SAPOSCHNIKOFF, Ebenda, *7*, 258 (1889). — 5) LINDET, Compt. rend., *152*, 775 (1911). — 6) E. LAURENT, Bull. Soc. Roy. Botan. Belg., *26* (1888). — 7) G. NADSON, Botan. Zentr., *42*, 48 (1890). — 8) MANGIN, Compt. rend., *108*, 716.

Verbindung ist, darf man die negativen Ergebnisse nur mit gewisser Vorsicht verwerten, da eine Resorption und Verarbeitung ohne nachweisbare Stärkebildung vielleicht nicht für alle Fälle sicher ausgeschlossen ist. Bei Blättern, welche normal keine Stärke bilden, ist übrigens die Zuckeraufnahme gleichfalls experimentell sichergestellt worden. So erwies SCHIMPER (1) für die Blätter der saccharophyllen Impatiens parviflora die Aufnahme von Zucker, und PFEFFER (2) konnte Glucosespeicherung für die zuckerfrei gemachten Keimlingsblätter von Allium Cepa sicherstellen.

An Moosblättern ist Amylumbildung bei Zuckerfütterung von PFEFFER gleichfalls beobachtet worden. Nach KIMPFLIN (3) soll in Farnprothallien im Dunkeln sogar aus Acrolein Zucker- und Stärkebildung möglich sein.

Für das normale Leben der Blätter ist in bezug auf die Nischenblätter der Bromeliaceen die Aufnahme von Kohlenstoffverbindungen aus dem in den Blattbasen angesammelten Humus angegeben worden (4), doch müssen noch weitere Untersuchungen entscheiden, in welchem Umfange solche Prozesse für das Gedeihen dieser Humussammler von Belang sind.

Neunzehntes Kapitel: Sekretion von Zucker und Kohlenhydraten.

§ 1.

Physiologische Vorkommnisse.

Die Stellen, an welchen physiologischerweise zuckerhaltige Sekrete produziert werden, pflegt man als Nectarien zu bezeichnen. Bekanntlich sind dieselben ein außerordentlich häufiges Vorkommnis in Blüten. CONRAD SPRENGEL hat dieselben zuerst in ihrer biologischen Beziehung zur Insektenbefruchtung des eingehenden Studiums gewürdigt. Die an Blättern usw. außerhalb der Blüten ebenfalls verbreitet vorkommenden Stellen von Produktion zuckerhaltiger Sekrete faßt man als extranuptiale oder extraflorale Nectarien zusammen.

Schon KOELREUTER (5) sammelte behufs näherer Untersuchung den Nectar aus den Blüten der Kaiserkrone und HOFFMANN (6) beschäftigte sich 1788 mit der Analyse des Agavennectars. Doch wurde durch diese und andere ältere Arbeiten (7) noch keine exaktere Fragestellung bezüglich Sekretionsvorgang und Sekretbildung angeregt. BRACONNOT (8) konstatierte die Gegenwart von Rohrzucker in vielen Blütennectarsäften.

Der Sekretionsmechanismus der Nectarien ist erst 1880 durch PFEFFER und WILSON (9) näher studiert worden. Diese Autoren wiesen

---

1) SCHIMPER, Botan. Ztg. (1885), p. 743 u. 758. — 2) W. PFEFFER, Arbeit. botan. Inst. Tübingen, *2*, 310 (1886). — 3) KIMPFLIN, Soc. Biol., *66*, 176 (1909). — 4) C. PICADO, Compt. rend., *154*, 607 (1912). — 5) Vgl. SENEBIER, Physiol. végét., *2*, 388. — 6) C. A. HOFFMANN, Crells Ann. (1788), *1*, 51. — 7) TREVIRANUS, Physiologie, *2*, 31 (1838). — 8) BRACONNOT, Journ. prakt. Chem., *30*, 363 (1843). — 9) PFEFFER, Osmot. Untersuch. (1877), p. 232. WILSON, Untersuch. a. d. botan. Inst. Tübingen, *1*, 8 (1881). PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 1. Aufl., *1*, 176 (1880); 2. Aufl., *1*, 263 (1897).

nachdrücklich darauf hin, daß das Agens bei der Funktion der Nectarien in der Erzeugung osmotisch wirksamer Substanzen liegt, welche, einmal produziert, die Sekretion fortdauernd zu erhalten vermögen. Dadurch ist das Problem der Nectarsekretion auf ein einfaches osmotisches Phänomen zurückgeführt und von den durch andere Wirkungen erzeugten Blutungserscheinungen scharf getrennt. Man kann, wie PFEFFER gezeigt hat, leicht ein künstliches „Nectarium" aus einer ausgehöhlten Rübe, in welche konzentrierte Zuckerlösung oder etwas fester Zucker gebracht wurde, herstellen, und bei gehöriger Wasserzufuhr und Verhinderung des Austrocknens längere Zeit in Tätigkeit halten. In den natürlichen Nectarien bleibt es jedoch nicht bei der einmaligen Produktion von Zucker, sondern der Vorgang wiederholt sich. So kann man in jungen Fritillariablüten den Zucker wiederholt wegwaschen, ohne daß die Nectarbildung sistiert, während in älteren Blüten durch einmalige Entfernung des Zuckers das Nectarium seine Wirksamkeit einstellt. Nach SCHIMPER (1) soll es bei den extranuptialen Nectarien von Cassia neglecta auch durch täglich wiederholtes Auswaschen nicht gelingen, die Funktion der Nectarien einzustellen. HAUPT (2) hat durch seine Untersuchungen über die extrafloralen Nectarien die Kenntnisse vom Sekretionsvorgange der zuckerausscheidenden Drüsen erweitert. Indem bezüglich der histologisch während der Sekretion nachweisbaren Veränderungen in den Nectarienzellen auf die Untersuchung von STOCKARD (3) verwiesen, und von den bei PFEFFER ausführlich behandelten osmotischen Fragen abgesehen wird, sei hier hauptsächlich die chemische Seite der Nectarsekretion behandelt.

Rohrzucker und Invertzucker sind Stoffe, die in Nectarien äußerst verbreitet sind. BOUSSINGAULT (4) hat sie für zahlreiche Blütennectarien nachgewiesen, PLANTA (5) fand dieselben gleichfalls in verschiedenen Nectararten. LIPPMANN (6) erhielt aus den Blumenblättern von Bassia latifolia Invertzucker. BENNETT und ANKLESARIA (7) fanden in den lufttrockenen Blüten dieser Pflanze 18% Wasser, 49,8% Invertzucker und 13,4% Saccharose. Rhododendron hirsutum sowie Robinia sollen nach PLANTA nur reduzierenden Zucker im Nectar enthalten. Nach STADLER enthält hingegen der Nectar von Pinguicula keinen Zucker, sondern nur schleimartige Stoffe, was noch zu bestätigen ist (8). Der von Poinsettia pulcherrima reichlich produzierte Nectar liefert nach STONE (9) 69,02% krystallisierten Zuckers. Hiervon sind 57,59% Glucose, 11,23% Saccharose und 30,98% Wasser. WILSON (10) gibt an, daß bei einer Erbsenart bis 9,93 mg Zucker auf den Nectar je einer Blüte entfiel, bei Claytonia alnoides 0,413 mg. In Fuchsianectar war pro Blüte 7,59 mg Zucker enthalten, hiervon 5,9 mg Saccharose.

125000 Kleeköpfchen würden nach WILSON 1 kg Zucker liefern. Um ein Pfund Honig zu sammeln, müssen die Bienen etwa 2½ Millionen Einzelblüten des Klees erschöpfen. In getrockneten Verbascumblüten fand SCHNEEGANS (11) durchschnittlich 10,4% Invertzucker und außerdem wechselnde

---

1) SCHIMPER, Wechselbezieh. zw. Pflanzen u. Ameisen (1888), p. 72. — 2) H. HAUPT, Flora (1902), p. 1. — 3) CH. R. STOCKARD, Science, *23*, 204 (1906). — 4) BOUSSINGAULT, Agronomie, *6*, 275 (1878); Ann. de Chim. et Phys. (5), *11*, 130 (1877). — 5) PLANTA, Ztsch. physiol. Chem., *10*, 227 (1886). SCHULZE u. FRANKFURT, Ebenda, *20*, 511 (1896). — 6) LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *35*, 1449 (1902). — 7) BENNETT u. ANKLESARIA, Pharm. Journ. (4), *31*, 141 (1910). — 8) S. STADLER, Beitr. z. Kenntn. d. Nektarien (1886). — 9) STONE, Botan. Gaz., *17*, 192 (1892). — 10) WILSON, Chem. News, *38*, 93 (1878); Ber. Chem. Ges., *11*, 1835 (1878); Just botan. Jahresber. (1878), *I*, 602. — 11) A. SCHNEEGANS, Ebenda (1898), *II*, 50.

Mengen Rohrzucker. Der Nectar von Rhododendron arboreum enthält nach TASSIS (1) Feststellungen im Rückstande 5,36% Glucose. PLANTA fand den Wassergehalt des frischen Nectars verschieden groß; Fritillarianectar hatte 93,4% Wasser, Protea mellifera, Hoya carnosa und Bignonia radicans enthielten 82,34 resp. 59,23 und 84,7% Wasser im Nectariensekret. Einige der Analysenresultate dieses Forschers seien noch nachstehend angeführt:

	Im Nectar Prozente:			In der Trockensubst. Proz.:		
Nectar von:	Trockensubst.	Glucose	Saccharose	Glucose	Saccharose	Asche
Bignonia . . .	15,3	14,84	0,43	97,0	2,85	3,0
Protea	17,66	17,06	—	96,6	—	1,43
Hoya	40,77	4,99	35,24	35,65	87,44	—

Entsprechend dem hohen Zuckergehalt ist auch die Dichte der Nectarflüssigkeit eine hohe.

LIPPMANN (2) fand an Blüten von Carex brunescens Ausscheidungen von Trehalose, ein vereinzelt stehender Befund, bei dem noch zu untersuchen ist, ob nicht pathologische Erscheinungen dabei beteiligt waren.

Invertin ist im Nectar wiederholt, so von PLANTA und von BONNIER (3) nachgewiesen worden. Nach dem letztgenannten Forscher ist übrigens die Rohrzuckerproduktion nicht in allen Stadien der Nectarsekretion gleich groß und sie scheint im Höhepunkt der Sekretion ihr Maximum zu besitzen. Außer Zucker findet man im Nectar auch öfters Säuren, was schon HOFFMANN beim Agavenectar auffiel. Auch stickstoffhaltige Substanzen fehlen in geringer Menge nach den Angaben von PLANTA nicht. Ferner ist es nicht ausgeschlossen, daß hier und da selbst giftige Begleitsubstanzen im Nectar vorkommen können.

Der Chemismus der Zuckerentstehung in den Nectarien ist noch nicht näher bekannt. STADLER sah bei vielen Pflanzen in der Umgebung der Nectarien lokalisierte Stärke, die während der Sekretion verschwindet. Bei Diervilla rosea sollen im Nectar Stärkekörner vorkommen, welche sich mit Jod nicht blau färben. Daraus, daß beim Auftreten des Zuckers in Nectarien (Septaldrüsen von Narcissus) kein Erythrodextrin nachzuweisen ist, wollte ACTON (4) auf Nichtbeteiligung von Kohlenhydraten bei der Zuckerproduktion schließen und brachte andererseits die reichlich anwesenden Proteinkörner mit der Entstehung der Nectarflüssigkeit in Beziehung, was aus verschiedenen Gründen anfechtbar ist. Tatsache ist es, daß fast immer in der Nähe der Nectarien chlorophyllführende assimilierende Gewebe vorkommen, welche direkt Zucker für die Nectarien liefern können. Auch wäre noch die in der Epidermis von Blumenblättern vorkommende Stärke (5) in Hinblick auf Zusammenhang mit Nectarbildung in Betracht zu ziehen.

Außer der anlockenden Wirkung für die im Dienste der Bestäubung tätigen Tiere wäre nach BURCK (6) an die Wirkung der Nectarien als Transpirationsschutz für den Fruchtknoten, wenigstens in bestimmten Fällen, zu denken. Die nach der Blütezeit sezernierenden postfloralen

---

1) F. TASSI, Just botan. Jahresber. (1890), *II*, 429. — 2) v. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *45*, 3431 (1912). — 3) BONNIER, Ann. Sci. Nat. (6), *8*, 194 (1878). — 4) ACTON, Ann. of Botan., *2*, 53 (1888). — 5) HILLER, Jahrb. wiss. Botan., *16*, 411 (1884). Septaldrüsen: GRASSMANN, Flora (1884). SAUNDERS, Ann. of Botan., *5*, 11 (1890) gibt auch nähere Details über die Stärkekörner in den Drüsenzellen. SCHNIEWIND-THIES, Beitr. z. Kenntn. d. Septalnectarien (1897). — 6) W. BURCK Kgl. Ak. Amsterdam (1908), p. 473.

Nectarien, wie sie bei Lamium entwickelt sind, stehen biologisch nach SERNANDER (**1**) mit der Verbreitung der Früchte durch Ameisen in Beziehung. Sie produzieren gleichfalls Zucker.

Die extrafloralen Nectarien, die nach den Untersuchungen von SCHWENDT (**2**) Epidermalgebilde sind und kein typisches Drüsengewebe enthalten, sind von RATHAY (**3**) bei Melampyrum nemorosum, wo sie sich an den gefärbten Bracteen befinden und wohl bei der Samenverbreitung durch Ameisen mitwirken (**4**), hinsichtlich der Zuckerausscheidung untersucht worden. Ihr Sekret enthält mindestens 2 % Rohrzucker. Der Insektenbesuch ist für die extranuptialen Nectarien an den Viciablättern nachgewiesen worden (**5**). Interessante weitere Fälle von extrafloralen Nectarien sind u. a. diejenigen, welche an den Hüllschuppen der Compositen zuckerhaltigen Saft produzieren (**6**), die Nectardrüsen der Cactaceen (**7**), die zuckerausscheidenden Stellen an den Nischenblättern des humussammeluden Farns Platycerium grande (**8**); Vorkommnisse, für welche sämtlich noch chemisch-physiologische Erfahrungen fehlen. Erwähnt sei noch, daß nach den Feststellungen von FUJII (**9**) der auf dem Ovulum von Taxus ausgeschiedene Flüssigkeitstropfen wahrscheinlich Glucose enthält.

§ 2.

Pathologische Sekretionsvorgänge.

Die zuckerhaltigen Sekrete, welche an Pflanzen unabhängig von präformierten Nectardrüsen auftreten, werden meist unter dem Namen „Honigtau“ zusammengefaßt. Trockenes Wetter, kühle Nächte und warme Tage scheinen diese Erscheinungen zu begünstigen, die seit alters her sehr viel beachtet und untersucht worden sind (**10**). BONNIER (**11**) rief Honigtaubildung hervor, indem er Zweige in Wasser eintauchte und sie sodann in dampfgesättigter Luft hielt. Das Sekret trat in solchen Versuchen aus Spaltöffnungen aus (Coniferen, Quercus, Populus, Acer). Hier war die Honigtaubildung unabhängig von Insekten erfolgt. In der Natur scheint aber, wie BÜSGEN (**12**) gezeigt hat, in den allermeisten Fällen die Bildung des Honigtaus unter Mitwirkung von Blattläusen und anderen Insekten zustande zu kommen. Die Aphiden stechen die Pflanzengewebe an und produzieren das zuckerreiche Sekret als Stoffwechselprodukt, anscheinend durch Entleerung aus dem After.

Die chemische Untersuchung dieser zum Grenzgebiete der Zoologie und Botanik gehörigen Erscheinung wurde von Botanikern wiederholt vorgenommen. UNGER (**13**) analysierte mehrere Honigtauproben und fand darin Traubenzucker. BOUSSINGAULT (**14**) fand im Honigtau der Linde Rohrzucker, Dextrin und Invertzucker, und machte auf die ähnliche Zusammensetzung der Tamarixmanna von der Sinaihalbinsel aufmerksam.

---

1) R. SERNANDER, Bot. Stud. Kjellman (1906), p. 275. — **2**) E. SCHWENDT, Beihefte botan. Zentr., *22*, I, 245 (1907). — **3**) RATHAY, Sitz.ber. Wien. Ak., *81*, I, 55 (1880). — **4**) KIRCHMAYR, Ebenda, *117*, I (1908). — **5**) HETSCHKO, Wien. entomolog. Ztg., *27*, 299 (1908). — **6**) R. v. WETTSTEIN, Sitz.ber. Wien. Ak., *97*, I, 570 (1888). — **7**) LLOYD u. RIDGEWAY, Plant World, *15*, Nr. 7 (1912). — **8**) R. DÜMMER, Ann. of Botan., *25*, 1205 (1911). — **9**) K. FUJII, Ber. Botan. Ges., *21*, 211 (1903). — **10**) Ältere Lit. üb. Honigtau b. BÜSGEN, Der Honigtau (1891). — **11**) G. BONNIER, Compt. rend. (1896), p. 335. Rev. gén. Botan., *8*, 22 (1896). — **12**) BÜSGEN, l. c. — **13**) UNGER, Sitz.ber. Wien. Ak., *25*, 449 (1857). — **14**) BOUSSINGAULT, Compt. rend., *74*, 87 (1872); Agronomie, *5*, 33 (1874).

Auch nach den letzten Untersuchungen von HOOPER (1) enthält die Tamarixmanna als Hauptbestandteil Saccharose und keinen Mannit. Für den Honigtau der Linde zeigte später MAQUENNE (2), daß darin 40% Melezitose enthalten sind. Da derselbe Zucker in der Lärchenmanna von Briançon, ferner in der Alhagimanna gefunden wurde, so scheint es, daß diese seltene Substanz gerade in Honigtausekreten eine größere Verbreitung besitzt. Übrigens gibt es nach EBERT (3) auch Alhagimanna im Handel, welche 42% Saccharose führt, und nicht Melezitose als Hauptbestandteil enthält. In dem Honigtau von Evonymus japonica fand MAQUENNE (4) Dulcit und Glucose. Der Honigtau von Acerblättern enthält nach v. RAUMER (5) viel Rohrzucker und etwas Invertzucker. Nach WILEY (6) bestehen die zuckerartigen Ausschwitzungen an Pinusnadeln aus Virginien aus einem rechtsdrehenden Zucker, der möglicherweise Arabinose darstellen könnte (?). Das Exsudat der Nadeln von Pinus Lambertiana ist dadurch merkwürdig, daß es Pinit oder Methylinosit enthält (7). Der von TRIMBLE (8) untersuchte Honigtau der Larix occidentalis ist bezüglich seiner Zuckerarten noch nicht genauer bekannt; er enthält reduzierenden Zucker, doch wird er zur Hauptmenge von nicht reduzierendem Zucker gebildet. Die wahrscheinlich durch Cicadenstiche erzeugte Manna-Ausscheidung bei Ölbäumen enthält, wie die spontan an Mannaeschen auftretende Sekretion, reichlich Mannit, wie TRABUT und BATTANDIER (9) berichten, neben Glucose, und keine Saccharose. Angaben über verschiedene zuckerhaltige Sekrete, welche durch pflanzenbewohnende Tiere auf ihrem Substrate erzeugt werden und als verschiedene Mannasorten im Handel sind, finden sich von FLÜCKIGER (10) sowie in der oben zitierten Arbeit von EBERT zusammengestellt. Bemerkt sei nur, daß auch die durch Rüsselkäfer auf Echinopsarten erzeugte Trehala, welche sich durch ihren Gehalt an Trehalose als merkwürdiges Vorkommnis hinstellt, mit hierher zu zählen ist. EBERT fand in Trehalamanna 11,1% Feuchtigkeit und 17,5% Trehalose. HARANG (11) bestimmte den Trehalosegehalt dieses Produktes mit Hilfe des Pilzenzyms Trehalase. Die Eucalyptusmanna enthält nach BERTHELOT Raffinose.

Die Honigtaubildung ist manchmal, besonders bei einigen tropischen Bäumen, so reichlich, daß ein stetiges Abtropfen des Sekretes von den Blättern auf den Boden zu beobachten ist. Als solche, früher fälschlich als „Regenbäume" bezeichnete Pflanzen führt THISELTON DYER (12) nach SPRUCE Pithecolobium Saman und andere Leguminosen an. Hier soll es sich um eine von Cicaden, die auf den jungen Trieben leben, bedingte Erscheinung handeln.

---

1) HOOPER, Ann. Rep. Asiat. Soc. Bengal (1909). BERTHELOT, Ann. de Chim. et Phys. (3), *67*, 82. — **2)** MAQUENNE, Compt. rend., *97*, 127 (1893). — **3)** A. EBERT, Ztsch. allgem. österr. Apoth.-Ver., *46*, 427 (1908); Diss. (Basel 1908). — **4)** L. MAQUENNE, Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 1082 (1899). — **5)** v. RAUMER, Ztsch. analyt. Chem., *33*, 397 (1894). — **6)** WILEY, Just Jahresber. (1890), *I*, 71. — **7)** WILEY, Ebenda, Ref. Nr. 104. — **8)** H. TRIMBLE, Amer. Journ. Pharm., *70*, Nr. 3 (1898). — **9)** TRABUT, Compt. rend., *132*, 225 (1901). BATTANDIER, Journ. Pharm. Chim. (6), *13*, 177 (1901). — **10)** FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 3. Aufl., p. 31 (1891). — **11)** P. HARANG, Journ. Pharm. et Chim. (6), *23*, 471 (1906). — **12)** THISELTON DYER, Just Jahresber. (1878), *I*, 326. ERNST, Botan. Ztg. (1876), p. 35.

Abschnitt 4: **Die photochemische Zuckersynthese in der Pflanze.**

Zwanzigstes Kapitel: **Kohlensäureverarbeitung und Zuckersynthese im Chlorophyllkorn.**

§ 1.

Einleitende und historische Betrachtungen.

Seit jeher hat unter den vielen Synthesen im pflanzlichen Organismus die Zuckersynthese aus der Kohlensäure der Luft durch die grünen Gewächse die größte Aufmerksamkeit erregt. In der Tat ist dies eine Anpassung zu chemischen Leistungen, welche zu den bedeutungsvollsten und imponierendsten Etappen im Kreislaufe der Stoffe auf der Erde zu zählen sind. Es werden hierdurch die in zahlreichen inorganischen und organischen Verbrennungsprozessen in kolossalen Mengen als Kohlensäure abgeschiedenen Kohlenstoffquantitäten von neuem in die Organismenwelt zurückgeführt, und alle höheren Gewächse, die ja quantitativ die größte Masse der Lebewesen darstellen, vermehren fast ausschließlich auf dem Wege der Kohlensäureassimilation ihre Trockensubstanz.

Bekanntlich sind alle grünen Teile (chlorophyllhaltigen Zellen) der Pflanzen zur Vollführung dieses Prozesses befähigt. Doch hat es die Arbeitsteilung dahin gebracht, daß sehr allgemein spezielle Organe, die Laubblätter, zum Betriebe des Assimilationsprozesses ausgebildet werden, welche in ihrer Konstruktion bis in das kleinste Detail auf eine unter den obwaltenden lokalen Verhältnissen möglichst ausgiebig zu gestaltende Produktion auf Kosten der Luftkohlensäure und des Bodenwassers berechnet sind. Selbst bei Gewächsen, welche, wie Cytisus scoparius, Spartium junceum neben den Blättern über assimilierende Sproßorgane verfügen, soll nach Versuchen von Bergen (1) die Assimilationstätigkeit der Blätter weitaus kräftiger sein als jene der grünen Sproßteile. Um die Einflüsse aller einwirkenden äußeren Bedingungen stets zu einer möglichst günstigen Resultante zu bringen, ist eine äußerst komplizierte Einrichtung der Assimilationsorgane nötig; eine Abstimmung der Schutzvorrichtungen gegen zu große Transpiration, gegen starke Insolation, andererseits eine günstige Ausgestaltung und Ausnützung der kohlensäureabsorbierenden Flächen; ferner möglichst expeditive Ableitung der gebildeten Assimilationsprodukte und anderweitige Beseitigung der Endprodukte die etwa hemmend auf den Reaktionsvorgang einwirken könnten usw. Alle diese Dinge haben seit Aufnahme der anatomisch-physiologischen Forschungsrichtung durch Schwendener eingehende Behandlung gefunden und es wurde die Auffassung des Assimilationsprozesses durch eine Reihe einschlägiger Arbeiten bedeutend gefördert. Die Blattanatomie behandelte besonders Haberlandt (2), die biologischen und pflanzengeographischen Verhältnisse Schimper (3) und

---

1) J. Y. Bergen, Botan. Gaz., *36*, 464 (1903). — 2) G. Haberlandt, Pringsheims Jahrb. wiss. Botan., *13*, 74 (1882); Ber. Botan. Ges., *4*, 206 (1886); Physiolog. Pflanzenanatomie, 4. Aufl. (1909), p. 240 ff. — 3) Schimper, Pflanzengeographie auf physiologischer Grundlage (1898). Hier auch die einschlägige frühere Literatur.

in physiologischer Hinsicht wurde durch die Arbeiten von DARWIN, WIESNER, SCHWENDENER und KRABBE, VÖCHTING und anderer Forscher eine klarere Sachlage geschaffen. In biochemischer Hinsicht ist allerdings der Erkenntnis, daß im Laubblatte alles darauf hinzielt, um den Zweck der Kohlensäureassimilation möglichst vollkommen zu erfüllen, noch viel zu wenig Rechnung getragen worden, und Organanalysen haben etwas einseitig dem grünen Farbstoffe ihr ausschließliches Interesse zugewendet. Deshalb weiß man über die Proteide der Laubblätter usw. noch sehr wenig, und die Stromasubstanz der Chlorophyllkörner z. B. ist bis jetzt ganz ununtersucht geblieben. Es ist nicht zu bezweifeln, daß von organchemischen Untersuchungen, wie sie in der Tierphysiologie seit langem eine hervorragende Rolle spielen, viele wichtige Aufschlüsse auf unserem Gebiete zu erwarten sind; auch dürfte die Anwendung der Autolysenmethodik in vieler Hinsicht Erfolge herbeiführen.

Die historische Entwicklung des Assimilationsproblems wurde von J. SACHS (1) durch eine Darlegung erläutert, deren Studium für jeden Biologen unerläßlich genannt werden darf; noch eingehendere Behandlung fand der Gegenstand durch HANSEN (2), so daß es hier kaum nötig erscheint, in großer Ausführlichkeit historische Betrachtungen anzuknüpfen. Nur wichtigere, in den genannten Schriften weniger berührte Daten mögen sich hier anschließen.

Ahnungen über die wahre Funktion der Laubblätter greifen bis in die patristische Zeit unserer Wissenschaft zurück. MALPIGHI (3) lieferte schon 1671 einschlägige Betrachtungen, welche sich auf Beobachtungen an ergrünenden und wachsenden Keimblättern stützen. Vielleicht geht jedoch SACHS zu weit mit der Annahme, daß MALPIGHI dem richtigen Sachverhalte sehr nahe gekommen ist; doch erkannte MALPIGHI immerhin sicher, daß die Blätter bei der Ernährung der Pflanze irgend eine Rolle spielen. Mehr als 60 Jahre später äußerte sich HALES (4) über die Bedeutung der Laubblätter, jedoch gleichfalls ohne bestimmtere Meinung über die Ernährungsfunktion dieser Organe; er hielt die Blätter in erster Linie

---

1) J. SACHS, Geschichte d. Botanik, p. 494 ff. (1875). — 2) A. HANSEN, Geschichte d. Assimilation. Arbeiten d. botan. Inst. zu Würzburg, *2*, 537 (1882). Ferner zur Geschichte d. Assimilation: RAUWENHOFF, Untersuch. d. grün. Pflanzenteile usw. (Amsterdam 1853). W. C. WITTWER, Geschichtl. Darstellung d. verschied. Lehren üb. die Respiration d. Pflanzen (München 1850). — 3) MALPIGHI, Anatomes plantarum idea (Opera omnia [Londini 1686], p. 14) sagt: „. . . Deducam folia a Natura in hunc usum institui, ut in ipsorum utriculis nutritivus succus contentus, a ligneis fibris delatus excoquatur; frequenti enim anastomosi vasorum in longo itinere commixtus humor, solarium etiam radiorum vi attritus, dum antiquae in utriculis adhuc perennanti materiae miscetur, novam subit partium compagem, et transpiratum non dispari ritu, ac accidit novo animalium alimento, quod reliquo sanguini in vasis a nutritione relicto affusum, ab eodem in sanguinis naturam exaltatur.“ — 4) STEPH. HALES, Statick der Gewächse [deutsche Übersetz.], (Halle 1748), p. 182 heißt es: „Es ist aber auch glaublich, daß ein Theil von dieser Nahrungsmaterie eben durch die Blätter in die Pflantzen dringe, weil die Blätter den Regen und den Thau, davon beydes Saltz, Schwefel etc. in sich hat, häufig einziehen. Denn die Luft ist mit schweflichen und sauren Particuln angefüllet . . . Wir können demnach heut zu Tage mit Gewissheit sagen, was man vorhin lange Zeit gemuthmasset hat, dass die Blätter dem Pflantzenwerke eben die Dienste thun, als die Lunge dem thierischen Geschlechte . . . Sollte aber nicht auch das Licht durch seine Wirkung in die breite Fläche der Blätter und Blumen und nach der Freyheit, die es hat durch sie zu dringen, des Pflantzwerks Bestandtheile annoch veredlen.“ Zum letzten Passus zitiert HALES eine Stelle aus NEWTON (Optic. quaest., p. 30), in welcher der Möglichkeit einer reziproken Umwandelbarkeit von Körpern und Licht gedacht wird.

für Transpirationsorgane (1). Von MALPIGHIS Ansichten erwähnt HALES gar nichts; hingegen suchte Chr. WOLFF (2) MALPIGHIS Anschauungen zu erhalten und zu stützen. HALES äußert sich bezüglich der angeblichen Hauptfunktion der Blätter als Transpirationsorgane jedoch viel vorsichtiger als späterhin BONNET (3); dieser letztgenannte Forscher suchte außerdem eine unglückliche Idee von CALANDRINI zu bestätigen, wonach die Unterseite der Blätter dazu bestimmt sei, „den von der Erde aufsteigenden Tau" aufzusaugen. Die Ernährungsphysiologie verdankt infolgedessen BONNET keinen Fortschritt. DUHAMEL DU MONCEAU (4) verhielt sich in der Frage nach der Bedeutung der Blätter nur referierend.

PRIESTLEY gebührt das Verdienst, den Gaswechsel grüner Pflanzen im Lichte, und die Produktion von Sauerstoff hierbei zuerst festgestellt zu haben, und wir haben schon in der historischen Einleitung diesen bedeutsamen Fortschritt näher gewürdigt (5). Diese Entdeckung führte bei einem Forscher, wie INGEN-HOUSZ, die erste klare Vorstellung über die Funktion der Laubblätter herbei. INGEN-HOUSZ (6) erfaßte die Bedeutung der PRIESTLEYschen Entdeckung, daß die Sauerstoffabgabe nur im Lichte erfolgt; er erkannte, daß nur grüne Pflanzenteile dieses Verhalten zeigen, und daß hierbei die Blattunterseite besonders beteiligt ist; ferner, daß ganz junge oder zu alte Blätter nicht so viel Sauerstoff liefern; daß alle Pflanzen während der Nacht „die Luft verderben", ebenso bei Tag im Schatten; daß auch Moose und Flechten im Lichte Sauerstoff produzieren, die Pilze aber nicht; er wußte, daß umgekehrte Blätter weniger assimilieren als normal orientierte; kurzum, eine erstaunliche Kenntnis der wichtigen Tatsachen tritt uns in geradezu klassischer knapper Form in der INGEN-HOUSZschen Schrift entgegen. Schon im 1. Kapitel weht ein ganz anderer Hauch als in den Schriften BONNETS. INGEN-HOUSZ trennt hier scharf die Gasblasenausscheidung an untergetauchten Blättern infolge Sauerstoffproduktion im Licht von der bloßen Luftadhäsion an der Blattoberfläche, während es in BONNETS Buche, wo analoge Erscheinungen schon erwähnt werden, kaum zu erkennen ist, welche von beiden Ursachen eher in Betracht zu ziehen sei. In einer später erschienenen Schrift (7) teilt INGEN-HOUSZ mit, daß es ihm gelungen sei, im Sommer 1779 zu entdecken, daß alle Pflanzen unaufhörlich Kohlensäure abgeben, jedoch die grünen Blätter und Schößlinge allein im Lichte Sauerstoff produzieren. Doch dürfte INGEN-HOUSZ Kohlensäureassimilation und Sauerstoffatmung noch nicht so scharf auseinandergehalten haben, wie SACHS und WIESNER meinen. Ebenso findet sich bei INGEN-HOUSZ noch nicht klar ausgesprochen, daß die Sauerstoffabgabe im Licht direkt mit der Kohlensäureaufnahme zusammenhängt. Dies erkannt zu haben, ist vielmehr ein Verdienst von

---

1) Vgl. l. c., p. 182: „Jedoch eben diese Blätter bringen den Pflantzen noch viel mehr Nutzen . . . Diese sondern die überflüssigen Feuchtigkeiten ab, und schaffen sie weg; da sie ansonsten, wenn sie in der Pflantze Gefässen lange bleiben müssen, verfaulen und der Pflantze zugleich schaden würden." — 2) CHR. WOLFF, Vernünftige Gedanken von den Wirkungen der Natur (1723), zit. nach HANSEN, l. c., p. 544. — 3) CH. BONNET, Untersuch. üb. d. Nutzen d. Blätter. Übersetzt v. ARNOLD (Nürnberg 1762), p. 2. — 4) DUHAMEL DU MONCEAU, La physique des arbres, Ime partie (Paris 1758), p. 133. — 5) Über PRIESTLEYS Verdienste vgl. H. T. BROWN, Address to the chem. sect. Brit. Assoc. (Dover 1899). — 6) INGEN-HOUSZ, Experiments upon Vegetables (London 1779); Versuche mit Pflanzen. Übersetzt von SCHERER, 3 Bde. (Wien 1786—1790). Vgl. J. WIESNER, Jan Ingen-Housz, sein Leben u. Wirken als Naturforscher u. Arzt (Wien 1905). — 7) INGEN-HOUSZ, An Essay on the Food of Plants and the Renovation of Soils (1796). Deutsche Übersetzung (Leipzig [1798]) von G. FISCHER mit einer Einleitung von A. v. HUMBOLDT.

SENEBIER (1). SENEBIER entdeckte, daß die Blätter im Lichte um so mehr „reine Luft“ liefern, je stärker das Wasser, in welchem er sie untergetaucht hielt, mit „fixer Luft“ gesättigt war. Für den natürlichen Assimilationsprozeß hegte SENEBIER allerdings die irrtümliche Ansicht, daß die Kohlensäure durch die Wurzeln aus dem Boden den Blättern zugeführt werde. In den Schriften dieses Forschers begegnet man noch manchen interessanten Beobachtungen auf dem Gebiete der Assimilationslehre, wie z. B. bezüglich der entfärbenden Wirkung des Lichtes auf Chlorophyllösungen, und wenn auch in SENEBIERS Physiologie die Darlegungen über Chlorophylltätigkeit und Kohlensäureassimilation von den übrigen Partien dieses Werkes nicht entfernt an Bedeutung erreicht werden, so findet man doch häufig genug, daß der Verfasser offenen Blick hatte für die mächtigen Anstöße, welche die Physiologie zum Ausgange des 18. Jahrhunderts von der Chemie erhielt. Daher ist SENEBIER an der Entwicklung der Assimilationslehre ein bedeutenderer Anteil einzuräumen, als der Darstellung bei HANSEN entspricht (2).

Ein außerordentlich großer Fortschritt wurde weiterhin durch SAUSSURE (3) vermittelt. In knappster Darstellung, ohne weitläufigere kritische Diskussion über die Verwertung der erzielten Resultate, berichtet SAUSSURE 1804 über eine Reihe grundlegender Tatsachen. Er behandelt in seinem Werke zunächst die Wirkung gasförmiger Kohlensäure auf entwickelte Pflanzen; $^1/_{12}$ Volumen Kohlensäure der umgebenden Luft beigemengt, ließ die Pflanzen in der Sonne besser gedeihen als gewöhnliche Luft, und es wurde reichlich Sauerstoff produziert: „die Pflanzen verwandeln fast alle Kohlensäure in Sauerstoff“. Weiter wird die bis dahin unbekannte Tatsache festgestellt, daß Blätter in kohlensäurefreier Luft zugrunde gehen; sodann wird der wichtige Umstand erörtert, daß Pflanzen, in einer genau bekannten Menge Luft wachsend, das Volumen der Atmosphäre nicht ändern; sie brauchen die ganze Kohlensäure auf und nehmen an Kohlenstoff zu. Der § 5 der „Recherches“ hat zur Überschrift: „Die in freier Luft mit reinem Wasser ernährten Pflanzen gewinnen Kohlenstoff aus der kleinen Menge kohlensauren Gases, welches natürlich in unserer Atmosphäre vorkommt“ und enthält den denkwürdigen ersten Nachweis dieser fundamentalen Tatsache. SAUSSURE erzog Pfefferminzpflanzen, ferner keimende Bohnen in destilliertem Wasser am Licht in freier Luft und bestimmte die in den Pflanzen zu Anfang und zu Ende des Versuches enthaltene Kohlenstoffmenge. Weiterhin wird hervorgehoben, daß die Menge der verarbeiteten Kohlensäure von der Oberflächengröße der Blätter abhängt. Die nächtliche Sauerstoffaufnahme der Blätter bezeichnet SAUSSURE ausdrücklich als Atmung. Hochoriginell ist das 7. Kapitel „Von der Bindung und Zersetzung des Wassers durch die Gewächse“. INGEN-HOUSZ sowie SENEBIER kannten zwar schon die Zerlegbarkeit des Wassers in O und H, kamen aber nicht dazu, diese Vorgänge für die Kohlensäureassimilation zu verwerten;

---

1) SENEBIER, Recherches sur l'influence de la lumière solaire etc. (1783). Nach KRUTZSCH, Bodenkunde (1847), p. 168 soll übrigens schon 1764 MACKBRIDE erkannt haben, daß fixe Luft durch Pflanzen im Lichte verbraucht werde. Vgl. ferner SENEBIER, Physiolog. végét., *I*, 178, 430, 434; *II*, 307; *III*, 7, 148, 151, 158 176, 184, 206. Wie aus *V*, 193 erhellt, faßte auch SENEBIER die Sauerstoffatmung der Pflanzen nicht ganz richtig auf. — 2) Vgl. hierzu PRINGSHEIM, Jahrb. wiss. Botan. (1882); Gesammelte Abhandl., *4*, 322. Ferner PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 1. Aufl., *I*, 186; 2. Aufl., *I*, 289. — 3) TH. SAUSSURE, Recherches chimiques sur la végétation (Paris 1804). Im folgenden ist die von WIELER besorgte Übersetzung in „Ostwalds Klassikern“ zitiert. Volle Würdigung dieses epochalen Werkes bei BERTHOLLET, Ann. de Chim., *50*, 125 (1804).

BERTHOLLET hatte sich aber bereits dahin geäußert, daß bei der Vegetation der Pflanzen „Wasser zersetzt werde". SAUSSURE zeigte nun, daß Pflanzen in einem Gemische von Luft und Kohlensäure vegetierend ihre Trockensubstanz stärker vermehren, als dem gebundenen Kohlenstoff allein entspricht: auf Kosten des aufgenommenen Wassers. Wie gut SAUSSURE das Wesen des chemischen Vorganges hierbei erfaßte, erhellt aus seinen Worten: „Aber in keinem Falle zersetzen die Pflanzen direkt das Wasser, indem sie seinen Wasserstoff assimilieren und seinen Sauerstoff in der Gestalt von Gas ausscheiden; sie hauchen das Sauerstoffgas nur bei unmittelbarer Zersetzung des kohlensauren Gases aus." In den erwähnten historischen Bearbeitungen des Assimilationsproblems durch SACHS und HANSEN findet sich ausführlicher dargelegt, wie wenig die durch INGEN-HOUSZ und SENEBIER begründete und durch SAUSSURE so hoch ausgebildete Lehre und richtige Auffassung in der Folge fruchtbaren Boden fand. Eine Anzahl von Forschern, wie WOODHOUSE (1) (1802), GILBY (2) (1821), GRISCHOW (3) (1821), GMELIN (4) (1830), später VOGEL und WITTWER (5) (1851) bestätigte die Resultate SAUSSURES, aber erst BOUSSINGAULT (6) brachte von 1844 an, als im Ganzen bereits eine bessere Zeit für die Physiologie angebrochen war, namhaften weiteren Fortschritt. Doch verteidigte noch 1851 MOLESCHOTT (7) die Ansicht, daß die Luftkohlensäure nicht die Hauptquelle der Kohlenstoffnahrung bei grünen Pflanzen sei. Andere Autoren, wie MIRBEL (8), BERZELIUS (9), DECANDOLLE (10) referierten einfach SAUSSURES Ansichten; der letztgenannte Verfasser läßt jedoch deutlich erkennen, wie wenig wirkliches Verständnis SAUSSURES Forschungen gefunden hatten; noch mehr tritt dies in dem sonst vielfach guten Werke von TREVIRANUS (11) hervor, und selbst bei einem Autor wie MEYEN (12). Es fehlte auch nicht an Forschern, welche, wie CRELL (13), RUHLAND (14) und früher HASSENFRATZ die Richtigkeit der INGEN-HOUSZ-SAUSSUREschen Auffassung direkt bestritten. MULDER (15) hat durch seine unglückliche Idee, daß Protein in den Wurzelspitzen aus Humusstoffen entstehe, gezeigt, wie wenig er die Wichtigkeit der Kohlensäureassimilation durch die Blätter erkannte — abgesehen von einigen irrigen Vorstellungen über die Bedeutung des Chlorophylls. Um das Jahr 1840 trat eine Besserung der Sachlage ein, indem J. v. LIEBIG energisch und mit größtem Geschicke die Bedeutung der Entdeckung SAUSSURES, daß die Pflanzen ihre Kohlenstoffnahrung der atmo-

---

1) J. WOODHOUSE, Ann. de Chim., *43*, 194 (1892); Gilberts Ann., *14*, 348; auch DAVY, Elem. d. Agrik.chem. (1814), p. 251, schloß sich SAUSSURE an. — 2) GILBY, Schweigg. Journ., *32*, 326 (1821). — 3) C. GRISCHOW, Ebenda, *31*, 449 (1821). Physikal.-chem. Untersuch. über die Atmungen der Gewächse (1819). — 4) L. GMELIN, Schweigg. Journ., *58*, 372 (1830). — 5) VOGEL u. W. C. WITTWER, Über den Einfluß der Vegetation auf die Atmosph. (München 1851). Ferner CLOËZ u. GRATIOLET, Ann. de Chim. et Phys. (3), *32*, 41. — 6) BOUSSINGAULT, Compt. rend., *19*, 945 (1844); Agronomie usw., *3*, 378; *4*, 267; *5*, 7 (1874); Die Landwirtschaft usw., *1*, 40 (1851). — 7) J. MOLESCHOTT, Physiol. des Stoffwechsels d. Pfl. u. Tiere, p. 58 (Erlangen 1851). — 8) BRISSEAU-MIRBEL, Elémens de physiol., *I*, 160 (1815). — 9) BERZELIUS, Lehrb. d. Chem., *1*, 137; *3*, 211 (1821). — 10) DE CANDOLLE, Pflanzenphysiologie, Deutsch v. RÖPER, *1*, 97, 128, 407, 418 (1833). — 11) TREVIRANUS, Physiologie, *1*, 398, 514. — 12) MEYEN, Pflanzenphysiologie, *1*, 372 (1837); *2*, 133. — 13) L. v. CRELL, Schweigg. Journ., *2*, 281 (1811). Früher FAGRÄUS, Crells Ann. (1785), *2*, 50. — 14) R. L. RUHLAND, Schweigg. Journ., *14*, 356 (1815); *20*, 455 (1817); Ann. de Chim. et Phys. (2), *3*, 411 (1816) mit einer ablehnenden Kritik (BERTHOLLETS?). Von gänzlich haltlosen Auffassungen, wie z. B. jene von C. H. SCHULTZ, Pogg. Ann., *64*, 125 (1845) sei hier ganz abgesehen. — 15) G. J. MULDER, Versuch einer allgem. physiol. Chem. (1844), p. 712, 732, 737, 848, 855; p. 273 behauptet MULDER auch, „Die Blätter geben Sauerstoffgas nicht weil sie grün sind, sondern indem sie grün werden".

sphärischen Luft entnehmen, und DUMAS (1) in Frankreich in derselben Richtung eintraten und andererseits BOUSSINGAULT das experimentelle Material der Assimilationslehre namhaft vermehrte; auch sind die grundlegenden Versuche von WIEGMANN und POLSTORFF, sowie des Fürsten zu SALM-HORSTMAR (2) über Vegetation ohne natürlichen Humus bei Darreichung von künstlich hergestellten Mineralsalzlösungen von einschneidendem Einflusse bei der Änderung der allgemeinen Anschauungsweise gewesen. Daß LIEBIG die Bedeutung der Sauerstoffatmung nicht erkannte, und einige nicht haltbare Theorien hinsichtlich des Assimilationsvorganges selbst vertrat, fällt angesichts seiner außerordentlichen Verdienste um die richtige Erkenntnis der allgemeinen Sachlage nicht sehr in die Wagschale. BOUSSINGAULT hat durch seine mehrere Dezennien hindurch (bis 1868) fortgesetzten Experimentaluntersuchungen die Grundlagen der Assimilationslehre wesentlich verbessert, namentlich auch die Aufnahme der Kohlensäure aus der Luft durch Freilandpflanzen genauer festgestellt und die Richtigkeit des von SAUSSURE aufgefundenen Verhältnisses, daß die aufgenommene Kohlensäuremenge und die abgegebene Sauerstoffmenge gleich seien, bestätigt. Ferner hat BOUSSINGAULT das Verdienst, zuerst klipp und klar die Synthese von Zucker als Ziel der Kohlensäureassimilation bezeichnet zu haben: „Que la feuille est la première étappe des glucoses... que c'est la feuille qui les élabore aux dépens de l'acide carbonique et de l'eau" (3).

ROCHLEDER (4) brachte eine in ihren Grundzügen meist treffende Darstellung des Assimilationsproblems, ferner finden wir bei SCHLEIDEN (5) die richtigen Anschauungen nachdrücklich hervorgehoben, während bei SCHACHT (6) die Erkenntnis des wahren Sachverhaltes nicht in den Vordergrund tritt.

In den grundlegenden Arbeiten von MOHL (7) brach sich nun allmählich die zutreffende Ansicht über die Entstehung der Stärkekörner in den Chlorophyllkörnern Bahn, und es ist von Interesse, wie die anfangs zögernd für eine Reihe von Fällen angenommene Meinung bei MOHL immer festeren Fuß faßte. Es war nun ein äußerst glücklicher Griff, als SACHS (8) auf Grund der von MOHL und NÄGELI vorbereiteten Erkenntnis die allgemeine Ansicht formulierte, daß die Stärke in den Chloroplasten durch die assimilierende Tätigkeit der letzteren gebildet werde. Nur im Chlorophyllkorn entsteht die Stärke ursprünglich durch den Assimilationsprozeß, sonst allenthalben aus fertigem organischen Material. In der Folge zeigte SACHS die Abhängigkeit des Stärkebildungsprozesses vom Licht und lehrte bessere Methoden zum Nachweise der Stärkekörnchen kennen. Schließlich gelang es GODLEWSKI (9) nachzuweisen, daß auch in kohlensäurefreier Luft die Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern ausbleibt, ob Lichtzutritt gestattet ist oder nicht; ferner, daß im kohlensäurefreien Raume, selbst bei hellster Beleuchtung, die Chloroplastenstärke ebenso verschwindet,

---

1) DUMAS, Ann. de Chim. et Phys. (3), *4*, 120 (1842). — 2) SALM-HORSTMAR, Journ. prakt. Chem., *38*, 431 (1846). — 3) BOUSSINGAULT, Agronomie, *4*, 399—400 (1868). 1870 äußerte sich A. v. BAEYER, Ber. Chem. Ges., *3*, 67 in demselben Sinne. Frühere Äußerungen (schon von DAVY) hatten dies noch nicht so bestimmt hingestellt. — 4) ROCHLEDER, Chemie u. Physiol. d. Pfl. (1858), p. 104. Hier ist auch das Verhältnis zur Sauerstoffatmung zutreffend dargelegt. — 5) SCHLEIDEN, Grundzüge (1861), p. 580. — 6) SCHACHT, Der Baum (1853), p. 293; Lehrb. d. Anat. u. Physiol. (1856), p. 373. — 7) H. v. MOHL, Vegetab. Zelle (1851), p. 46; Botan. Ztg., *13*, 89 (1855). — 8) J. SACHS, Flora (1862), p. 167; Botan. Ztg. (1862); (1864), Nr. 38. Experimentalphysiologie (1865), p. 18. — 9) GODLEWSKI, Flora (1873), p. 383.

wie bei verdunkelten Pflanzen in gewöhnlicher Luft. Im Anschlusse daran sagt SACHS (1): „Man darf daher annehmen, daß die zu irgend einer Zeit im Chlorophyll enthaltene Stärke nur der noch nicht aufgelöste Überschuß der ganzen durch Assimilation gewonnenen Stärke ist.“ Damit war das Wesen der Stärkespeicherung in den Chloroplasten als Ablagerung von Vorratsstoffen richtig gekennzeichnet.

§ 2.

Der Gaswechsel bei der Kohlensäureassimilation.

Die ältesten Versuche über Kohlensäureassimilation von PRIESTLEY, INGEN-HOUSZ, SENEBIER wurden durchgängig an beleuchteten Wasserpflanzen oder untergetauchten Zweigen sowie an untergetauchten abgeschnittenen Blättern von Landpflanzen angestellt und konnten nichts anderes als die Entwicklung von Sauerstoffgas am Lichte sowie den günstigen Einfluß eines reichlicheren Gehaltes an Kohlensäure im dargebotenen Wasser feststellen. Auch wurde der etwaige Einfluß von Sauerstoffmangel unter gewissen Versuchsbedingungen unbeachtet gelassen. Erst SAUSSURE unternahm es, Versuche im abgeschlossenen Luftraume mit bewurzelten Pflanzen anzustellen, und kam auf Grund derselben zur Überzeugung, daß die Landpflanzen ihren gesamten Kohlenstoffbedarf aus der Kohlensäure der atmosphärischen Luft decken: ein kühner Gedanke in Anbetracht der geringen in der Luft enthaltenen Menge von Kohlensäure, deren Bestimmung zu SAUSSURES Zeiten überdies noch unsicher war, so daß sich SAUSSURE selbst um die Eruierung einer Bestimmungsmethode bemühen mußte.

Die Kohlensäure der atmosphärischen Luft (2) war in ihrer Existenz schon LAVOISIERS Zeitgenossen (3) bekannt, und 1799 wurden durch A. VON HUMBOLDT (4) die ersten Versuche zu ihrer quantitativen Bestimmung unternommen. Etwas später bemühte sich DALTON ebenfalls, ein Verfahren zur Bestimmung der Luftkohlensäure ausfindig zu machen; doch war es erst SAUSSURE (5), welcher umfassende Arbeiten in dieser Richtung in Angriff nahm und die zeitlichen und örtlichen Verschiedenheiten des Gehaltes der Atmosphäre an CO_2 zu erforschen trachtete.

Die älteren Methoden ergaben jedoch sämtlich zu hohe Werte, und erst das von PETTENKOFER (6) 1858 begründete Verfahren bedeutete eine entscheidende Verbesserung. Diese wichtige Methode findet man in allen analytischen Handbüchern ausführlich dargelegt. In eine kubizierte Flasche, welche die zu untersuchende Luft enthält und etwa 6 l faßt, bringt man eine bekannte Menge frisch titrierten $BaCl_2$-hältigen Barytwassers (im Über-

---

1) SACHS, Lehrbuch, 4. Aufl., p. 720 (1874). — 2) Über die Kohlensäure der Luft vgl. R. BLOCHMANN, Lieb. Ann., *237*, 39 (1887). DAMMER, Handb. d. anorgan. Chem., *I* u. Erg.-Bd., p. 155. HEMPEL, Gasanalyt. Methode (1900). H. BITTER, Ztsch. Hyg., *9*, 1 (1890). — 3) Z. B.: GREN, Beyträge zu Crells Ann., *III*, 234 (1787). MORVEAU, Dictionaire Encyclop., Artikel Air. SEGUIN, Ann. de Chim., *7*, 46 (1790). — 4) A. v. HUMBOLDT, Gilberts Ann., *3*, 77 (1800). — 5) SAUSSURE, Ebenda, *54*, 217 (1816); Ann. de Chim. et Phys. (2), *2*, 199 (1816); *38*, 411 (1828); Pogg. Ann., *14*, 390 (1828); *19*, 391 (1830); Schweigg. Journ., *61*, 17 (1831). — 6) M. v. PETTENKOFER, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. II, 236 (1861). Vgl. auch F. SCHULZE, Landw. Versuchsstat., *14*, 366 (1871). BLOCHMANN, l. c. WILLIAMS, Ber. Chem. Ges., *30*, 1451 (1897). Ferner A. LÉVY u. HENRIET, Compt. rend., *127*, 353 (1898). J. WALKER, Journ. Chem. Soc., *77*, 1110 (1900). A. G. WOODMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 150 (1902). A. WOHL, Ber. Chem. Ges., *36*, 1412 (1903).

schuß), verschließt mit einer Kautschukkappe und läßt unter öfterem Umschwenken 2 Stunden stehen. Hierauf gießt man das Barytwasser in eine kleine Flasche ab, läßt absetzen und titriert einen aliquoten Teil der geklärten Flüssigkeit mit Oxalsäure. Eine neuere gute volumetrische Methode rührt von PETTERSON und PALMQVIST (1) her. BROWN und ESCOMBE (2) erzielten gute Resultate durch Überstreichenlassen einer freien Oberfläche von titrierter Lauge durch ein großes mit einer Gasuhr gemessenes Luftquantum. Sehr rasch bestimmt man angenähert den Inhalt der Luft an CO_2 nach dem minimetrischen Verfahren von LUNGE (3). In ein Fläschchen, welches mit einem Ventil versehen ist und mit $^1/_{500}$ Normal-Na_2CO_3, die mit Phenolphthalein bis zur deutlichen Rotfärbung versetzt wurde, beschickt ist, treibt man mittels eines Gummiballons Luft ein und zählt die Kompressionen, die nötig sind, bis der Zeitpunkt der völligen Entfärbung eben erreicht ist. MACKIE (4) erreicht dasselbe Resultat durch die Messung der Zeit, die bis zur Entfärbung einer bekannten Alkalimenge durch die atmosphärische Kohlensäure verstreicht.

Nach den besten der vorliegenden Untersuchungen dürfen wir den Mittelwert des Kohlensäuregehaltes der Luft auf nahe an 3 Volumteilen auf 10 000 annehmen. Der Wert ist über Meeren und Festland derselbe. Bis zu 3000 m Meereshöhe ist eine Änderung des CO_2-Gehaltes der Atmosphäre nach einer Reihe von Angaben nicht zu konstatieren (5).

Ältere Untersuchungen der Brüder SCHLAGINWAIT (6) hatten für die höheren alpinen Lagen eine Vermehrung des CO_2-Gehaltes der Luft (bis zu 3400 m) angegeben. Die Schwankungen des CO_2-Gehaltes (7) bewegen sich meist zwischen 2,5 und 3,5 Volumteilen CO_2 auf 10 000. Doch differierten in Beobachtungen von BROWN und ESCOMBE (8) zu Kew die Werte in einzelnen Jahren um 10%, und betrugen im Minimum 2,43, im Maximum 3,60% auf 10 000 Volumteile. In England erwies sich der CO_2-Gehalt der Luft im Winter größer als im Sommer. Nebel und Schnee erzeugen nach WILLIAMS ein deutliches Ansteigen des CO_2-Gehaltes, wogegen Regen ohne Einfluß ist. In Städten treten durch lokale Ursachen Schwankungen ein. Verbrennungs- und Verwesungsprozesse steigern die Luftkohlensäuremenge nur in der unmittelbaren Nachbarschaft. Vulkanische Erscheinungen verändern den CO_2-Gehalt der Luft auch auf größere Strecken hin. Den CO_2-Gehalt der Seeluft fand LEGENDRE (9) mit 33,5 l auf 100 cbm, wie am Lande. Doch gibt SCHRÖDER (10) an, daß der zu Montevideo zwischen 2,7 und 3,3 in 10000 Teilen schwankende CO_2-Gehalt der Luft zur Zeit von Seewinden geringer ist als bei Landwind. Geschlossene Waldkomplexe zeigen nach EBERMAYER durch die Verwesungsprozesse im Waldboden bedeutend erhöhten Gehalt der Luft-CO_2. In einer Höhe von 3—4 Fuß

---

1) PETTERSON u. PALMQVIST, Ber. Chem. Ges., *20*, 2129 (1887); Ztsch. analyt. Chem., *25*, 479. Gewichtstabellen: S. W. PARR, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 237 (1909). — 2) H. T. BROWN u. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 112 (1905). — 3) G. LUNGE u. ZECKENDORF, Ztsch. angewandt. Chem. (1888), p. 395. — 4) W. MACKIE, Journ. of Hyg., *5*, 201 (1904). — 5) Ballonfahrten: S. A. ANDRÉ, Wollnys Forsch. Agrik.physik, *18*, 409 (1897). — 6) H. u. A. SCHLAGINWAIT, Pogg. Ann., *76*, 442 (1849); *87*, 293 (1852). — 7) HÄSSELBARTH u. FITTBOGEN, Landw. Jahrb., *8*, 669 (1879). PUCHNER, Wollnys Forsch. Agrik.physik, *15*, 296 (1893). — 8) H. T. BROWN u. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 118 (1905). — 9) R. LEGENDRE, Compt. rend., *143*, 526 (1906). — 10) J. SCHRÖDER, Chem.-Ztg., *35*, 1211 (1911).

über dem Boden fanden BROWN und ESCOMBE (1) folgende Werte für den CO_2-Gehalt der Luft:

Im Juli. . . . . 2,71—2,86 Vol.-Teile CO_2 auf je 10000 Vol.-Teile Luft
Im Winter . . . 3,00—3,23 „ „ „ „ „ „ „
Im März . . . . 3,62 (nach Nebel) „ „ „ „ „ „

In unmittelbarer Nähe des Bodens erhöhte sich aber der CO_2-Gehalt auf 12—13 auf 10000 Teile Luft. Niederliegende Wuchsform gestattet somit den Pflanzen reichlichere CO_2-Zufuhr, was für arktische und alpine Gewächse von besonderer biologischer Bedeutung ist. WOLLNY (2) hatte schon vor längerer Zeit über ähnliche Ergebnisse hinsichtlich des CO_2-Reichtums der Luft dicht über dem Boden berichtet, und ebenso DEMOUSSY (3). Der letztgenannte Autor machte es auch wahrscheinlich, daß die von düngerreichem Boden entwickelte CO_2 für die Pflanzen von Nutzen sei und das rasche Wachstum von Mistbeetkulturen zum Teile von der besseren Versorgung mit CO_2 mitbedingt wird. Die Bodenluft ist bekanntlich sehr reich an CO_2 (4). Von Wichtigkeit ist es, daß die Luft über dem pflanzenbewachsenen Festlande tagsüber durchschnittlich 0,2—0,3 Vol. CO_2 auf 10000 Teile Luft weniger enthält als bei Nacht. Über dem Meere wurde eine analoge Differenz nicht gefunden. Es scheint demnach die assimilierende Pflanzendecke imstande zu sein, den CO_2-Gehalt der Luft vorübergehend um etwa 10% zu erniedrigen. In der Tat haben physiologische Erfahrungen ergeben, daß Pflanzenblätter sehr intensiv CO_2 absorbieren, so daß LIEBIGS Vergleich der Wirkung von Laubblättern mit der Kohlensäureaufnahme durch Kalktünche nicht unberechtigt erscheint. PFEFFER (5) fand, daß 7,5% Natronlauge nur etwa 5—6 mal so viel CO_2 absorbiert wie Pflanzenblätter, ja nach BROWN wirkt NaOH nicht einmal doppelt so stark absorbierend auf die Luftkohlensäure, wie Laubblätter unter günstigen Verhältnissen. Ein Quadratmeter Blattfläche vermag nach dem letztgenannten Autor in einer Stunde 1 g Trockensubstanz neu zu produzieren, wozu etwa 784 ccm CO_2 nötig sind. Direkt experimentell wurde bestimmt, daß, allerdings unter etwas beeinträchtigenden Bedingungen, Helianthusblätter stündlich pro Quadratmeter Blattfläche 412 ccm CO_2, Catalpablätter 345 ccm CO_2 aufnehmen. Diese Kohlensäuremengen sind in 11000 bis 14000 Liter Luft enthalten. Unter möglichst günstigen Bedingungen sah BLACKMAN (6) in einem Falle sogar gegen 2900 ccm CO_2 pro Quadratmeter Blattfläche verarbeitet.

Die Eintrittspforten der Kohlensäure in die Blätter stellen vor allem die Spaltöffnungen dar, welche etwa 1% der Gesamtfläche der Blattunterseite ausmachen. Wie BROWN und ESCOMBE (7) näher ausgeführt haben, wird durch die engen Öffnungen die Diffusionsgeschwindigkeit der CO_2 so bedeutend erhöht, daß das Blatt in einer bestimmten Zeit etwa ebensoviel CO_2 aufnimmt, als wenn die ganze Blattfläche bei der Gasaufnahme gleichmäßig beteiligt wäre. Dabei ist

---

1) BROWN u. ESCOMBE, Phil. Trans. Roy. Soc., B, *193*, 223 (1900). BROWN, Address to the Chem. Sect. Brit. Assoc. Dover (1899). — 2) WOLLNY, Forsch. Agrik.physik, *8*, 405. J. v. FODOR, Jahresber. Agrik.chem., *25*, 66. SACHSSE, Agrik.chem., p. 11. — 3) DEMOUSSY, Compt. rend., *138*, 291 (1904). — 4) J. MÖLLER, Mitteil. forstl. Versuchsleitung Österr. (1877), II. — 5) PFEFFER, Pflanzenphysiol., 2. Aufl., *I*, 313 (1897). — 6) F. BLACKMAN u. G. MATTHAEI, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 458 (1905). — 7) BROWN u. ESCOMBE, l. c. (1899 u. 1900). Vgl. hingegen P. NELL, Ann. d. Physik (4), *18*, 323 (1905).

durch die Cuticula ein ausreichender Schutz gewährt. Lange Zeit hindurch wurden die bereits den alten Anatomen (1) bekannten Stomata ausschließlich als Organe im Dienste der Transpiration angesehen, doch dachte schon SENEBIER daran, daß die Spaltöffnungen die Austrittsstellen des bei der Kohlensäureassimilation abgegebenen Sauerstoffgases sein könnten. MOHL (2) erwarb sich namhafte Verdienste um die Kenntnis von der Funktion dieser Organe und entdeckte den Einfluß des Turgors der Schließzellen auf den Vorgang des Schließens und Öffnens der Spaltöffnungen. Bekanntlich wurden aber erst von SCHWENDENER 1881 (3) die Grundlagen zu einer genaueren Kenntnis der Spaltöffnungsmechanik geliefert.

Daß die Spaltöffnungen im assimilatorischen Gaswechsel die hauptsächlichsten Gaswege darstellen, hat eine größere Reihe von Erfahrungen gelehrt, welche einesteils die Folgen einer künstlichen Verschließung der Stomata eines Blattes betreffen, andererseits auf Beobachtungen basieren, die die Koinzidenz einer reichlichen Assimilation und eines regen Gaswechsels durch die Spaltöffnungen zeigen. Schon BONNET, DUHAMEL (4), GUETTARD und andere ältere Forscher kannten den schädlichen Einfluß des Bestreichens der Blattunterseite mit Öl, welches die Schädigung durch die gleiche Behandlung der Blattoberseite bedeutend übertrifft. Solche Versuche können natürlich wegen der hierbei unterlaufenden mannigfachen Schädigungen der Blätter für die richtige Auffassung des normalen Assimilationsvorganges nicht viel Beweiskraft haben.

BOUSSINGAULT (5) verwendete später Bestreichen der Blätter mit Talg, MANGIN (6) überzog die Unterseite der Blätter mit Glyceringelatine und fand nach einem derartigen Verschlusse der Spaltöffnungen, welcher gegenüber Fetten bedeutende Vorzüge hat, eine deutliche Hemmung des Gasaustausches. STAHL (7) erzielte durch Anwendung eines leicht erstarrenden Gemisches von Wachs und Kakaobutter (1:3) ebenfalls gute Resultate. Auch das Aufhören der Kohlensäureassimilation und Stärkebildung beim Welken der Blätter kann man dem gleichzeitig mit dem Welken erfolgenden Spaltenschlusse zuschreiben (8), zumal feststeht, daß das Schließen der Stomata hier nicht prophylaktisch, sondern als direkte Folge des Welkens eintritt (9). Pflanzen mit mangelhaftem Spaltenschluß wie Rumex aquaticus, Caltha, Hydrangea, Calla palustris, bilden nach STAHL auch im gewelkten Zustande nicht unerhebliche Mengen von Stärke. BLACKMAN (10)

1) MALPIGHI, Op. omn., p. 36, Tab. 20—21, Fig. 106—107, hat mit Sicherheit nur die Vorhöfe der Spaltöffnungsgruppen beim Oleanderblatt gesehen; hingegen bildet GREW, The Anatom. of Plants, p. 153, Tab. 48, Spaltöffnungen verschiedener Pflanzen ab. Ferner GUETTARD, Mém. Ac. Roy., 1745, p. 268 (hält sie für aufsitzende Drüsen); HEDWIG gab gute Abbildungen. KROCKER, De plantar. epidermide (Halae 1800). JURINE, Journ. de Phys., *56*, 179. SENEBIER, Physiologie, *I*, 442. RUDOLPHI, Anat. d. Pfl. (1807). Der Name „Spaltöffnungen" rührt von SPRENGEL her; die Benennung stomata von LINK. Historisches ferner bei TREVIRANUS, Physiologie, *I*, 466. — 2) MOHL, Vermischte Schriften (1833), p. 245; Linnaea (1838); Botan. Ztg. (1856), p. 697. Das Schließen der Stomata beim Welken wurde schon von AMICI gesehen. — 3) S. SCHWENDENER, Monatsber. kgl. Akad. Berlin (Juli 1881), p. 833. Vgl. auch bes. HABERLANDT, Physiolog. Pflanzenanatomie, 4. Aufl. (1909), p. 407 ff. — 4) DUHAMEL, Phys. des arbres, *I*, 178 (1758). — 5) BOUSSINGAULT, Agronomie, *6*, 357 (1878). — 6) L. MANGIN, Ann. agronom., *I*, 1888; Botan. Zentr., *38*, 531 (1889); Compt. rend., *105*, 879 (1887). — 7) E. STAHL, Botan. Ztg. (1894), *1*, 129. — 8) A. NAGAMATZ, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 389 (1887). Anmkg. v. SACHS, p. 407. — 9) Vgl. F. LLOYD, Publ. Carneg. Inst. Washington (1908). — 10) F. BLACKMAN, Proceed. Roy. Soc., *57* (1895); Ann. of Botan., *9*, 164 (1895).

dichtete auf der Ober- und Unterseite von Laubblättern kleine Gasbehälter auf und führte durch beide gleichstarke Luftströme, so daß die in gleichen Zeiten von beiden Blattflächen konsumierte CO_2-Menge gemessen werden konnte. Es ergab sich, daß die Oberseite nur in jenen Fällen Kohlensäure aufnimmt, wo sie Stomata führt. Haben beide Flächen Spaltöffnungen, so entspricht das Verhältnis der aufgenommenen CO_2-Mengen dem Verhältnisse der Zahlen der beiderseits befindlichen Stomata. So sind die Verhältnisse bereits bei den jugendlichen Blättern ausgebildet. Daß die Blattoberseite 1½—6 mal soviel CO_2 verarbeitet als die Gewebe der Unterseite (**1**), liegt im Gehalte an Chlorophyllkörnern begründet, der im Palisadenparenchym der Oberseite erheblich größer ist. In bezug auf den Gaswechsel ist jedoch dieses assimilationsfähige Gewebe gänzlich abhängig vom Schwammparenchym und den Spaltöffnungen der Blattunterseite. Wenn die Assimilation durch Fixierung von Blättern in umgedrehter Lage vermindert ist, so wirkt neben der schlechteren Position der Oberseite zum Lichte auch der Schluß der Stomata mit (**2**). Sonnenblätter bilden mehr Stomata aus als Schattenblätter (**3**). Für die Bedeutung der Spaltöffnungen im assimilatorischen Gaswechsel sprechen sodann die Erfahrungen, daß nicht assimilierende Pflanzen, wie Saprophyten und Parasiten (**4**) sowie nicht assimilierende Pflanzenteile (**5**) weniger Stomata führen, die überdies auch häufig genug nicht zu vollkommener Öffnungs- und Schließbewegung befähigt sind.

Auf den Gaswechsel durch die geschlossene Oberhautdecke, welcher die Assimilation bei Landpflanzen nur in geringem Grade ermöglicht, soll hier nicht weiter eingegangen werden (**6**). Oft ist es erwünscht, sich rasch über den Grad der Öffnung der Stomata zu orientieren. Dies geschieht durch die von MOLISCH und STAHL (**7**) zuerst empfohlene Methode der Infiltration von Blättern durch Alkohol oder andere organische Flüssigkeiten, welche darauf beruht, daß beim Benetzen einer Blattstelle mit weitgeöffneten Spaltöffnungen mit einer der genannten Flüssigkeiten sofort ein Durchscheinendwerden der betreffenden Stelle eintritt. Unter Injektion mit der Luftpumpe kann man die Infiltration nach NEGER (**8**) auch mit Wasser eintreten lassen. F. DARWIN (**9**) benutzte ein kleines Hornhygrometer zur Kontrolle des Öffnungsgrades der Stomata und konnte eine selbstregistrierende Vorrichtung zur fortlaufenden Untersuchung des Spieles der Schließzellen dadurch herstellen, daß er die Abkühlung der Luft über der wasserverdunstenden, Stomata führenden Blattfläche mit einem selbstregistrierenden Platinwiderstandsthermometer maß. Nach DARWIN und PERTZ (**10**) kann man den Öffnungsgrad der Stomata auch in der Weise richtig beurteilen, daß man auf der Blattfläche ein kleines Glasgefäß luftdicht aufkittet, und mißt, welcher Wassersäule der in diesem Gefäßchen mittelst Absaugen erreichbare Grad der Luftverdünnung noch das Gleichgewicht hält.

---

1) BOUSSINGAULT, Agronomie, *4*, 359 (1868). — **2**) R. MEISSNER, Diss. (Bonn 1894). E. GRIFFON, Compt. rend., *137* (3. Okt. 1903). — **3**) DUFOUR, Bull. Soc. Bot., *33*, 92 (1886); Ann. Sci. Nat. (7), *5*, 311 (1887). — **4**) BARY, Vergleich. Anatomie, p. 49. — **5**) Unterirdische Teile: HOHNFELDT, Botan. Ztg. (1881), p. 38. Blüten: R PIEPER, Just Jahresber. (1889), *I*, 671. GR. CHESTER, Ber. Botan. Ges., *15*, 420 (1897). — **6**) Vgl. MANGIN, Compt. rend., *104*, 1809 (1887); *106*, 771 (1888). MERGET, Ebenda, *84*, 376, 957 (1877); *87*, 293 (1878). — **7**) H. MOLISCH, Ztsch. f. Botan., *4*, 106 (1912). E. STEIN, Ber. Botan. Ges., *30*, 66 (1912). — **8**) F. W. NEGER, Ber. Botan. Ges., *30*, 93, 179 (1912). A. DENGLER, Ebenda, p. 452. — **9**) FR. DARWIN, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., *190*, B, 582 (1898); Botan. Gaz., *37*, 81 (1904). „Stomatograph" L. BALLS, Proceed. Roy. Soc., *85*, B, 33 (1912). — **10**) FR. DARWIN u. DOR. PERTZ, Proceed. Roy. Soc., *84*, B, 136 (1911).

Bei geschlossenem Stoma sind die Schließzellen stärkereich und zuckerarm, während sie im offenen Zustande der Spaltöffnung stärkearm sind und viel Zucker enthalten (1).

Daß die von Landpflanzen aufgenommene Kohlensäure nicht aus dem Boden, sondern aus der Luft stammt, wird wenigstens soweit, daß die Möglichkeit einer ausschließlichen und reichlichen Versorgung mit Kohlensäure aus der Atmosphäre feststeht, durch die Kultur von Landpflanzen in kohlensäurefreier und auch sonstige Kohlenstoffverbindungen nicht enthaltender Mineralsalzlösung bewiesen. Wie oben erwähnt, hegte SENEBIER die Ansicht, daß die Landpflanzen die Kohlensäure, die sie in den Blättern verarbeiten, durch die Wurzeln aufnehmen, und später verfocht HASSENFRATZ (2) dieselbe Auffassung. Erst SAUSSURE äußerte sich bestimmt dahin, daß die Kohlensäure der Luft in der Ernährung der Landpflanzen ausgenutzt werde. Die letztere Ansicht wurde sodann besonders durch BOUSSINGAULT gestützt, und auch VOGEL und WITTWER (3) erweiterten hierfür die experimentellen Grundlagen. CAILLETET (4) zeigte, daß die in Humusböden entwickelte CO_2 nicht ausreicht, um eine genügende Assimilationstätigkeit zu unterhalten. BOUSSINGAULT (5) legte dar, wie Maispflanzen bei andauerndem Mangel an kohlensäurehaltiger Luft keine Zunahme an Kohlenstoff erfahren. MOLL (6) schloß Blätter, welche sich im Zusammenhang mit der in humösem kohlensäurereichen Boden wurzelnden Pflanze befanden, ganz oder teilweise in kohlensäurefreie geschlossene Rezipienten ein und konnte zum Beweise, daß unter diesen Verhältnissen keine Assimilation stattfand, in den Blättern keine Stärkebildung konstatieren. Hingegen trat reichlich Stärke in den Blattzellen auf, wenn in den Rezipienten kohlensäurehaltige Luft eingeführt wurde. In neueren Versuchen wurde seitens dieses Forschers (7) allerdings die Möglichkeit einer Fortleitung der Kohlensäure auf kurze Gewebsstrecken zugegeben, doch kommt dieser Faktor keineswegs entscheidend für die Bedeutung der Aufnahme von CO_2 aus dem Boden in Betracht. Immerhin ist es aber zuzugeben, daß Bedingungen existieren können, unter welchen die den Blättern in wässeriger Lösung durch die Gefäße zugeleitete Kohlensäure, mag sie aus dem Substrate stammen oder durch die Gewebeatmung produziert werden, als Material für die Chlorophylltätigkeit in bestimmbarem Grade in Betracht kommt. So mag in den Versuchen von BOEHM (8), wo Zweige von Holzpflanzen in ausgekochtem Wasser oder kohlensäurefreier Luft stehend, noch fortfuhren Sauerstoff auszuscheiden, sowie in neuen Versuchen von POLLACCI (9), wo den Wurzeln Kohlensäure dargeboten wurde, während die um die Keimpflanzen befindliche Luft kohlensäurefrei war, eine solche teilweise Ersetzung der

---

1) M. S. ROSING, Ber. Botan. Ges., *26a*, 438 (1908). LLOYD, l. c. (1908). — 2) J. HASSENFRATZ, Crells Ann. (1796), *I*, 268; Ann. de Chim., *13*, 178 (1792). — 3) A. VOGEL u. W. C. WITTWER, Abhandl. kgl. Ak. München, *6* (II), 267 (1852). — 4) CAILLETET, Compt. rend., *73*, 1476 (1871). — 5) BOUSSINGAULT, Agronomie, *6*, 248 (1878); Ann. de Chim. et Phys. (5), *8*, 433 (1876). — 6) J. W. MOLL, Landw. Jahrb., *6*, 327 (1877); Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *II*, 105 (1878). — 7) J. W. MOLL, Kgl. Akad. Amsterdam (1909), p. 649. ZIJLSTRA, Proefschrift Groningen (1909). — 8) BOEHM, Ber. Chem. Ges., *9*, 810 (1876); Lieb. Ann., *185*, 248 (1876). CORENWINDER, Compt. rend., *82*, 1159 (1876). — 9) G. POLLACCI, Bull. della Soc. Bot. Ital. Riun. Genova (18. Okt. 1912), p. 208. Vgl. auch die Kontroverse zwischen L. CAILLETET, Compt. rend., *152*, 1215 (1911) und MAQUENNE, Ebenda, p. 1811. MOLLIARD, Ebenda, *154*, 291 (1912).

Luftkohlensäure aus bestimmten Gründen möglich gewesen sein. Damit wird natürlich die überragende Bedeutung der Luftkohlensäure für die Landvegetation nicht im geringsten tangiert.

Die Kohlensäureversorgung der Wasserpflanzen aus dem umgebenden Medium ist leicht möglich, da reines Wasser der Luft soviel CO_2 durch Absorption zu entnehmen vermag, daß sein CO_2-Gehalt ungefähr jenem der Luft gleichkommt und 3,2 Teile auf 10000 Teile Wasser beträgt (**1**). Dazu kommt noch die durch verschiedene Verwesungsprozesse reichlich gelieferte Kohlensäure, die besonders im Meerwasser eine wichtige biologische Rolle spielt. SCHULZE (**2**) fand, daß 1 Liter Ostseewasser beim Kochen 6 ccm oder 12 mg CO_2 abgibt. Infolge der Kohlensäureassimilation der zahlreich vorhandenen Algen fand LEWY (**3**) das Meer bei Sonnenschein viel sauerstoffreicher und kohlensäureärmer als bei bewölktem Himmel. Sodann ist der im Wasser stets gelöst vorhandenen Bicarbonate zu gedenken (**4**).

Zahlreiche anatomische Feststellungen (**5**) haben ergeben, daß Spaltöffnungen bei untergetauchten Blättern meist gänzlich fehlen und bei Schwimmblättern nur auf der Luft- und Oberseite vorhanden sind. Die Kohlensäureaufnahme aus dem Wasser muß daher direkt durch die Epidermiszellwände hindurch erfolgen und augenscheinlich hat die durch feinste Zerteilung oder außerordentlich starke riemenförmige Verlängerung der Spreiten gewonnene Oberflächenvergrößerung in dieser Hinsicht bei submersen Blättern eine große ökologische Bedeutung. Werden solche lineare spaltöffnungsfreie Blätter von Potamogeton natans an der Luft entwickelt, so bilden sie sich stets mit einer kleinen, Stomata führenden Spreite aus (**6**). Bekannt ist auch die Formveränderung der zerteilten Ranunculusblätter beim Entstehen von Landformen dieser Pflanzen. Übrigens ist bei den submersen Blättern auch stets die Dicke gering und das Palisadenparenchym sehr reduziert. Den Mechanismus der Gasdiffusion bei den Wasserpflanzen hat DEVAUX (**7**) näher erläutert.

Die Tatsache, daß an Wasserpflanzen sehr häufig Inkrustationen von kohlensaurem Kalk auftreten, legt den Gedanken nahe, daß diese Gewächse für ihren Assimilationsprozeß die im Wasser gelösten Bicarbonate unter Zerlegung in CO_2 und $CaCO_3$ und Verbrauch des ersteren ausnutzen. Schon RASPAIL (**8**) äußerte diese Ansicht, und späterhin sprachen sich COHN,

---

1) Bestimmungsmethoden: J. TILLMANS u. O. HEUBLEIN, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *20*, 617 (1910), *24*, 429 (1912); Naturforsch. Vers., II *1*, 146 (Münster 1912). O. WARBURG, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 261 (1909); *81*, 202 (1913). WINKLER, Ber. Chem. Ges., *21*, 2843 (1888); *34*, 1408 (1901); Ztsch. analyt. Chem., *40*, 523 (1901); *42*, 735 (1903). Löslichkeit: W. SANDER, Ztsch. physik. Chem., *78*, 513 (1912). Diffusion: HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *19*, 411 (1894). — **2**) FR. SCHULZE, Landw. Versuchsstat., *14*, 387. — **3**) LEWY, Lieb. Ann., *58*, 326. CO_2 im Meerwasser: A. KROGH, Compt. rend., *139*, 896 (1904). — **4**) MAILLARD u. GRAUX, Ebenda, *142*, 404 (1906). SEYLER u. LLOYD, Journ. Chem. Soc., *95*, 1347 (1909). Im Seewasser: SCHLOESING, Compt. rend., *90*, 1410. — **5**) BARY, Vergleich. Anatomie, p. 49. Über die Stomata der Nelumbiumblätter: RAFFENEAU-DELILE, Compt. rend., *13*, 688 (1841). Die Beobachtungen über Vorkommen echter Spaltöffnungen an submersen Teilen sind besonders bei O. PORSCH, Sitz.ber. Wien. Akad., mathem.-naturw. Kl., *112*, I, 97 (1903), behandelt. — **6**) E. MER, Compt. rend., *94*, 175 (1882). Zur Anatomie submerser Blätter: H. SCHENCK, Ber. Botan. Ges., *2*, 485 (1884); Bibliotheca botan. (1886). SAUVAGEAU, Journ. de Botan., *4*, 41 (1890). ARCANGELI, Nuov. giorn. bot. ital., *22*, 441 (1890). MAC CALLUM, Naturwiss. Rdsch. (1902), p. 668. MASSART, L'Accommodat. individuelle chez Polygonum amphibium Bruxelles (1902). — **7**) H. DEVAUX, Ann. Sci. Nat. (7), *9*, 35 (1890). — **8**) RASPAIL, Nouv. Système de Chim. org. (1833), p. 321.

CORENWINDER, HANSTEIN sowie WIBEL und ZACHARIAS in demselben Sinne aus (1).

DRAPER (2) gab zuerst an, daß auch Natriumbicarbonat durch Wasserpflanzen gespalten werden könne, was von GRISCHOW (3) bestritten, jedoch durch HASSAK (4) später voll bestätigt worden ist. Bei kräftiger Assimilation im Sonnenlicht, wie es zu diesem Prozesse wohl nötig ist (5), vermag nach HASSAK Ceratophyllum in 12 Tagen 76% des dargebotenen Bicarbonats zu zerlegen, und auch Elodea scheidet reichlich Sauerstoff aus und bildet Stärke.

Dabei nimmt das Wasser, wie erklärlich, eine deutliche alkalische Reaktion an. Immerhin ist bei HASSAKs Versuchen bei längerer Versuchsdauer die teilweise eintretende Spaltung der Bicarbonate beim Stehen der Lösung noch nicht berücksichtigt worden, worauf in den letzten Studien über die Bicarbonatfrage von ANGELSTEIN (6) sorgfältiger geachtet wurde, so daß die Bicarbonatverarbeitung nunmehr völlig außer Frage steht. Die theoretischen Gesichtspunkte finden sich am richtigsten und ausführlichsten bei NATHANSOHN dargestellt (7). Steht eine Bicarbonatlösung in Kontakt mit kohlensäurehaltiger Luft, so wird sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der hydrolysierten Bicarbonatlösung und der umgebenden CO_2 herstellen, der wesentlich von der äußeren CO_2-Konzentration abhängt und mit dem Gleichgewichte einer Lösung übereinstimmt, die sehr wenig normales Carbonat und viel freie CO_2 enthält. Darauf beruht der Wert solcher Lösungen als CO_2-Quelle für die Assimilation der Wasserpflanzen. Der CO_2-Reichtum der Lösung wird um so höher bleiben, je höher die CO_2-Konzentration der angrenzenden Luft ist. Man drückt hingegen den CO_2-Gehalt der Lösung herab, wenn normales Carbonat oder freies Alkali zugesetzt wird. Infolgedessen wird die Assimilation durch Zufügung von normalem Carbonat gestört und es ließ sich nachweisen, daß es nicht allein der vermehrte Gehalt der Lösung an OH-Ionen sein kann, welcher diese Hemmung bedingt, sondern daß besonders die Herabsetzung der Lösungstension der CO_2 dabei eine Rolle spielt. Die natürlichen Gewässer, vor allem das Meerwasser, sind nun Lösungen von Carbonaten, die nach der Bestimmung ihrer CO_2-Bindung als Lösungsgemische von normalen und sauren Carbonaten anzusehen sind. Da die Wassermasse in stetem Kontakt mit der CO_2-haltigen Atmosphäre steht, so muß sich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Gas in der Weise hergestellt haben, daß die CO_2-Tension der Luft ungefähr der Lösungstension der CO_2 im Wasser gleichkommt. Die Bedingungen, unter welchen die Wasserpflanzen assimilieren, sind somit hinsichtlich der Versorgung mit CO_2 ziemlich dieselben wie die der Landpflanzen, und es tut nichts zur Sache, wenn man den Gesamtgehalt des Seewassers an freier und gebundener CO_2 mit 50 ccm pro Liter, d. h. 150 mal größer als in der Luft, fand. Ausnutzbar ist auch im Wasser nicht mehr CO_2 als in der Luft.

Bezüglich der Methodik der Untersuchung des Gasaustausches bei untergetaucht lebenden Wasserpflanzen sei besonders auf die Arbeiten von BLACKMAN und SMITH (8) hingewiesen.

---

1) F. COHN, Abhandl. schles. Ges., *2*, 52 (1862). CORENWINDER, Mém. Soc. Sci. Lille (1867). HANSTEIN, Botan. Ztg. (1873), p. 694. WIBEL u. ZACHARIAS, Ber. Chem. Ges., *6*, 182 (1873). — 2) DRAPER, Ann. de Chim. et Phys. (3), *11*, 223 (1844). — 3) GRISCHOW, Journ. prakt. Chem., *34*, 170 (1845). — 4) HASSAK, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *2*, 465 (1888). — 5) N. PRINGSHEIM, Jahrb. wiss. Botan., *19*, 138 (1888). — 6) U. ANGELSTEIN, Beitr. Biol. d. Pfl., *10*, 87 (1910). — 7) AL. NATHANSOHN, Ber. sächs. Ges. d. Wiss., *59*, 211 (1907). Stoffwechsel d. Pfl., p. 163 (Leipzig 1910). — 8) F. F. BLACKMAN u. A. M. SMITH, Proceed. Roy. Soc., *83*, B, 374 u. 389 (1911).

Die Abgabe von Sauerstoff durch assimilierende Pflanzen im Sonnenlicht, die durch PRIESTLEY 1772 zuerst sichergestellt worden ist, läßt sich mit submersen Wasserpflanzen, wie Fadenalgen, Callitriche, Elodea, leicht zeigen. Die Algen steigen hierbei infolge des Auftriebes der adhärierenden Gasblasen an die Wasseroberfläche. Das Gas sammelt man mit Hilfe einer der wohlbekannten kleinen eudiometrischen Vorrichtungen, die man in jedem elementaren Lehrbuche der Pflanzenphysiologie beschrieben findet. Will man weitergehende Ansprüche an die Anordnung stellen, so läßt sich die von HANSEN (1) angegebene Anordnung hierzu benutzen. Die Blätter von Landpflanzen sind zu solchen Versuchen nicht immer geeignet, weil bei leicht benetzbarer Oberfläche die Spaltöffnungen durch capillar festgehaltenes Wasser verlegt werden können (2). Dicht behaarte oder mit einer starken Wachsschicht versehene Blätter, welche im Wasser von einer festhaftenden Luftschicht umgeben bleiben, scheiden auch unter Wasser bei kräftiger Belichtung Sauerstoff aus und formieren Stärke. Unter allen Umständen ist es vorteilhaft, in das Wasser des Versuchsgefäßes etwas, aber nicht zu viel CO_2 einzuleiten. Für mikroskopische Algen hat MORREN (3) die Sauerstoffausscheidung im Licht gezeigt. Außerordentlich große Vorteile kann beim Nachweise der Sauerstoffproduktion durch mikroskopische Organismen oder Gewebsfragmente die Anwendung von genügend sauerstoffempfindlichen Bacterien bieten, welche durch ihre chemotaktische Ansammlung um die Stellen der Sauerstoffproduktion ein treffliches Reagens darbieten. Diese Methode, die den Physiologen als „Bacterienmethode“ von ENGELMANN (4) bekannt ist, ist enorm empfindlich, denn man kann damit noch · 1 Billiontel Milligramm Sauerstoff nachweisen. Auf die nähere Beschreibung dieser allerdings nur in der Hand eines geübten und kritischen Untersuchers sehr leistungsfähigen Methode darf hier verzichtet werden (5).

HOPPE-SEYLER (6) hat gezeigt, daß man Hämoglobin als Reagens auf die O-Ausscheidung durch Pflanzen benutzen kann, eine Methode, von der in neuerer Zeit wiederholt erfolgreicher Gebrauch gemacht wurde. Elodeasprosse wurden von HOPPE-SEYLER mit Wasser und etwas faulendem Blute in ein Glasrohr eingeschmolzen und liegen gelassen, bis die spektroskopische Untersuchung keinen Oxyhämoglobinstreifen mehr zeigte, und der Sauerstoff somit gänzlich aufgezehrt worden war. Legt man das Rohr nun kurze Zeit an die Sonne, so lassen sich die Oxyhämoglobinstreifen wieder nachweisen, da durch den von der Pflanze entwickelten Sauerstoff Oxydation des Hämoglobins erfolgt war. Elodea hält diesen Versuch gut aus, und man kann in dieser Weise noch 0,002 ccm O nachweisen. BEIJERINCK sowie MOLISCH benutzten das von O-Gegenwart abhängige Leuchten der Photobakterien als Reagens auf die assimilatorische O-Entwicklung (7).

---

1) A. HANSEN, Flora, *86*, 469 (1899). DÉHÉRAIN u. DEMOUSSY, Compt. rend., *85*, 274 (1902). — 2) A. NAGAMATSZ, Arb. botan. Inst. Würzburg, *3*, 389 (1888). J. BOEHM, Sitz.ber. Wien. Akad., *66*, I (1872). — 3) MORREN, Ann. de Chim. et Phys. (3), *1*, 456 (1841). — 4) TH. ENGELMANN, Botan. Ztg. (1881), p. 442; (1882) p. 419, 663; (1883) p. 4; (1886) p. 49; (1887) p. 102; Pflüg. Arch., *25*, 285 (1881); *26*, 537 (1882); *57*, 375 (1894); Kgl. Akad. Amsterdam. (1894). — 5) Vgl. PFEFFER, Pflanzenphysiol. 2. Aufl., *1*, 292 (1897). — 6) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *1*, 121 (1877); *2*, 425 (1878). FAMINTZIN, Sitz.ber. St. Petersburg. Nat. Ges. (1880). TH. WEYL, Pflüg. Arch., *30*, 374 (1882). TH. ENGELMANN, Ebenda, *42*. 186 (1888); Kgl. Akad. Amsterdam (1887). — 7) BEIJERINCK, Chem. Zentr. (1890), *I*, 808; Zentr. Bakt. II, *9*, 685 (1902). H. MOLISCH. Botan. Ztg., (1904) *1*, 1.

BOUSSINGAULT wies den gebildeten O mittels des Leuchtens von Phosphordämpfen nach (1), und BEIJERINCK nahm endlich die Oxydation von reduziertem Indigotin zuhilfe. Es wäre aber zu prüfen, ob nicht auch andere chemische Nachweismethoden in Betracht kommen, wie die durch BINDER und WEINLAND beschriebene empfindliche Methode des Nachweises von O mittels einer alkalischen Lösung von Brenzcatechin und Ferrosulfat, unter Bildung des roten Alkalisalzes der Tribrenzcatechinferrisäure (2).

Den Weg, den der ausgeschiedene Sauerstoff nach außen nimmt, führt bei den Blättern der Landpflanzen zweifelsohne durch die Spaltöffnungen, während bei submersen Wasserpflanzen die Ausscheidung des O durch die ganze Blattfläche im Wege der Diffusion in das umgebende Medium vollzogen wird. Die Diffusionskonstante des Sauerstoffes ist etwas größer als jene der CO_2 und beträgt nach CARLSON (3) pro Quadratzentimeter und Tag bei 16° 1,607, während der entsprechende Wert bei CO_2 sich auf 1,378 stellt. Bei abgeschnittenen Elodeasprossen, woselbst der O durch die luftführenden Intercellularen des Stämmchens und von der Schnittfläche des letzteren aus entweicht, kann man leicht sicherstellen, daß der Weg der Gasausscheidung stets der Richtung des geringsten Widerstandes entspricht. Zur vergleichenden Bestimmung der ausgeschiedenen Sauerstoffmenge bedient man sich bei untergetauchten Wasserpflanzen seit langem der bequemen und genauen Gasblasenzählmethode (4). Man gewinnt natürlich hierdurch nur relative Werte, da ein Teil des entwickelten O sofort im Wasser in Lösung geht. Zur absoluten Feststellung des entwickelten O muß auch die O-Bestimmung im Wasser zugezogen werden (5). Bei Landpflanzen hat man den zu untersuchenden Pflanzenteil in einen geräumigen Rezipienten einzuschließen, welcher einen steten gleichmäßigen Strom kohlensäurehaltiger Luft von bekannter Zusammensetzung zugeführt erhält. In der abgesaugten Luft, deren Volum bekannt sein muß, bestimmt man in aliquoten Teilen das Plus an Sauerstoff. Für abgeschnittene Blätter gebraucht man eine flache Glaskammer nach dem von PFEFFER (6) angegebenen Modell, die später besonders in den ausgedehnten Untersuchungen von BLACKMAN über den assimilatorischen Gaswechsel Anwendung fand.

Die Begründer der Assimilationsphysiologie, PRIESTLEY und INGEN-HOUSZ, hatten allen Ernstes daran gedacht, daß die Vegetation der Erdoberfläche die Atmosphäre verbesserte, d. h. sauerstoffreicher mache. Doch haben sich schon WOODHOUSE, GRISCHOW (7) und andere ältere Forscher

---

1) BOUSSINGAULT, Ann. Sci. Nat. (5), *10*, 330 (1869). — 2) K. BINDER u. WEINLAND, Ber. Chem. Ges., *46*, 255 (1913). Nachweis durch $Cu(NO_3)_2$ u. Phosphortribromid: A. C. CHRISTOMANOS, Verh. Nat. Ges. (1905) II, *1*, 76. — 3) T. CARLSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1027 (1911). — 4) SACHS, Botan. Ztg. (1864), p. 363. PFEFFER, Arb. botan. Inst. Würzburg, *1*, 1 (1871). FR. SCHWARZ, Untersuch. botan. Inst. Tübingen, *1*, 97 (1881). Die Erscheinung des Blasenaufsteigens erwähnt schon DUTROCHET, Mémoir., *1*, 334 (1836). — 5) Hierzu KORSCHUN, Arch. Hyg., *61*, 324 (1907). JORISSEN, Chem. Weekbl., *6*, 123 (1909). BARCROFT u. HAMIL, Journ. of Physiol., *34*, 306 (1906). BRODIE u. CULLIS, Ebenda, *36*, 405 (1908). — 6) PFEFFER, Pflanzenphysiol. 2. Aufl., *1*, 292 (1897). Zur gasanalytischen Methodik auch G. POLLACCI, Atti Ist. botan. Pavia (1905 u. 1911). — 7) J. WOODHOUSE, Crells Ann. (1802), *II*, 218; Ann. de Chim., *43*. Daselbst wird erwähnt, daß der Graf v. RUMFORD 1787 durch die Behauptung, daß auch durch Baumwolle, Glasfäden usw. Sauerstoff entwickelt werde, die PRIESTLEYsche Erscheinung in Zweifel zu ziehen suchte. GRISCHOW, Atmungen der Gewächse (1819).

gegen diese Auffassung gewendet. In der Tat läßt sich trotz der enormen Sauerstoffentwicklung durch die assimilierenden Pflanzen nicht einmal lokal eine Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der Luft nachweisen, während, wie oben bemerkt, der CO_2-Gehalt der Luft tagsüber durch die Pflanzendecke etwas vermindert zu werden scheint. Durchschnittlich enthält die Luft 23,16 Gewichtsprozente Sauerstoff (1). Bei uns unterliegt der Sauerstoffgehalt Schwankungen von 0,1%. In den Tropen ist er um 0,6 bis 0,7% kleiner und die Luft über dem Meere ist, besonders auf offenem Ozean, tagsüber sauerstoffreicher als in der Nacht.

Andere Gase als Sauerstoff werden der derzeitigen Anschauung gemäß von Pflanzen im Assimilationsgaswechsel nicht abgegeben. Es ist allerdings das von assimilierenden Pflanzen produzierte Gas nur zu 25—85% reiner Sauerstoff (2) und enthält namhafte Mengen von Stickstoff. Dies gilt sowohl von untergetaucht lebenden Pflanzen als von den Blättern der Landpflanzen, die in SAUSSURES Versuchen ein Gasgemisch von 85% Sauerstoff und 15% N produzierten. Offenbar stammt dieser Stickstoff in den erwähnten Fällen aus der sauerstoffarmen Binnenluft der Pflanzen und der lebhafte Gasaustausch in der Kohlensäureassimilation beschleunigt die Diffusion desselben.

Die Frage, ob im assimilatorischen Gaswechsel CO oder Kohlenwasserstoffe entstehen und abgegeben werden, haben bereits CLOËZ und GRATIOLET, CORENWINDER und BOUSSINGAULT (3) geprüft und in negativem Sinne beantwortet. Die in neuerer Zeit durch POLLACCI (4) angestellten Versuche, welche angeblich die Produktion kleiner Mengen von Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen (Methan ?) erwiesen haben, sind später von ihrem Autor nicht mehr fortgesetzt worden und dürften wohl durch die Verwendung von Leuchtgas als Heizmittel bei der Verbrennungsanalyse und durch andere akzidentelle Ursachen ihre Erklärung finden können. Übrigens ist es nicht ausgeschlossen, daß die Analyse sehr großer Gasquanten bei Assimilationsversuchen Spuren von bisher nicht gefundenen Gasen ergeben werden, so daß kritische Weiterführung dieser Versuche wohl am Platze sein dürfte.

Kohlenoxyd kann zwar notorisch nicht als Assimilationsmaterial die Kohlensäure vertreten, doch bemerkt KRASCHENINNIKOFF (5) mit Recht, daß damit noch nicht bewiesen werde, daß gar kein CO bei der Reduktion der CO_2 entstehe.

Das quantitative Verhältnis der Menge der aufgenommenen Kohlensäure und der abgegebenen Sauerstoffquantität wurde schon von SAUSSURE untersucht, und wir verdanken diesen Versuchen die wichtige Erkenntnis, daß sich während der Assimilation grüner Pflanzen im geschlossenen Rezipienten das Luftvolumen nicht wesentlich ändert (6).

---

1) O-Bestimmung in der Luft: DAMMER, Handb. d. anorgan. Chem., *I*, 443. W. HEMPEL, Ber. Chem. Ges., *18*, 267 (1885). — 2) Vgl. DECANDOLLE, Physiologie, Deutsch v. RÖPER, *1*, 102. DAUBENY, Phil. Trans. (1839), *I*, 157. DRAPER, Ann. de Chim. et Phys. (3), *11*, 114. CLOËZ u. GRATIOLET, Ebenda (3), *32*, 41 (1851). BOUSSINGAULT, Agronomie, *3*, 271 (1864). — 3) CLOËZ u. GRATIOLET, l. c., p. 57. CORENWINDER, Compt. rend., *60*, 120 (1865). BOUSSINGAULT, l. c., p. 271. — 4) G. POLLACCI, Atti dell' Ist. Botan. Pavia, *8* (1902). — 5) T. KRASCHENINNIKOFF, Rev. gén. Botan., *21*, 177 (1909). — 6) SAUSSURE, Recherch. Chim., p. 42. Auch J. TATUM, Phil. Mag. (1817), p. 42.

7 Vinca-Pflanzen befanden sich 7 Tage hindurch im Rezipienten.

Vor dem Versuche enthielt die Luft im Rezipienten:	4199 ccm Stickstoff
	1116 ccm Sauerstoff
	431 ccm Kohlensäure
Zusammen:	5746 ccm
Nach dem Versuche waren im Rezipienten enthalten:	4338 ccm Stickstoff
	1408 ccm Sauerstoff
	0 ccm Kohlensäure
Zusammen:	5746 ccm

Unter 41 Versuchen, welche BOUSSINGAULT anstellte (1), war in 15 Versuchen das Volumen des abgegebenen Sauerstoffes etwas größer als das Volumen der verbrauchten Kohlensäure; in anderen wurde das Gegenteil gefunden. In 13 Fällen war die Differenz kleiner als 0,5 ccm. Im ganzen fand auch BOUSSINGAULT nur eine geringe Alteration des Gasvolums während der Assimilation. Mit den Ergebnissen dieses Forschers stimmen ferner die Erfahrungen von PFEFFER (2) überein, welcher als Maximum der Volumsverminderung 0,56 ccm bei 75 ccm Gasraum, als Maximum der Volumszunahme 0,33 ccm bei 73 ccm Gasraum angibt; im Mittel von 27 Versuchen mit 97 Analysen 0,096 ccm Volumabnahme. Volumänderungen von mehr als 0,56 ccm gingen über die Fehlergrenze hinaus. Die Versuche von HOLLE (3) an Strelitzia Reginae zeigten ebenfalls, daß sich das Gasvolumen bei der Assimilation nur innerhalb sehr kleiner Grenzen ändert.

BONNIER und MANGIN (4), welche den Atmungsgaswechsel von dem Assimilationsgasaustausch möglichst getrennt zu studieren trachteten, fanden übereinstimmend, daß die entwickelten Sauerstoffvolumina etwas größer waren, als das Volumen der aufgenommenen CO_2. Der Quotient CO_2/O_2 betrug für Ilex 0,7, für Genista 0,8. Da in der Atmung das umgekehrte Verhältnis zu herrschen pflegt, so gleicht sich in praxi diese Differenz fast aus. Doch haben BONNIER und MANGIN die Reizwirkungen auf die Atmung durch Äther usw. noch nicht gebührend berücksichtigt, SCHLOESING (5) fand das Verhältnis CO_2/O_2 bei Lepidium 0,75, bei Holcus lanatus 0,82, bei Linum 0,9 und bei Sinapis 0,87. Bei grünen Algen war der Quotient noch etwas niedriger. Es hat den Anschein, als ob dieses geringe Überwiegen der Sauerstoffproduktion im assimilatorischen Gaswechsel eine allgemein zu konstatierende Eigentümlichkeit wäre. Bezüglich des assimilatorischen Gaswechsels bei Flechten hat JUMELLE (6) angegeben, daß bei günstiger Beleuchtung auch hier die Sauerstoffabgabe die CO_2-Aufnahme erreicht. Krustenflechten zeigten dieses Verhältnis allerdings nur im intensiven Sonnenlichte. Bei den Moosen bewegt sich nach JÖNSSONS eingehenden Studien (7) der assimilatorische Gasaustausch innerhalb derselben Grenzen wie bei den Phanerogamen.

---

1) BOUSSINGAULT, Agronomie, *3*, 378 (1864). — 2) PFEFFER, Arb. d. botan. Inst. Würzburg, *1*, 36 (1871). GODLEWSKI, Ebenda, p. 349. — 3) H. G. HOLLE, Flora (1877), p. 113. — 4) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., *100*, 1303 (1885); *102*, 123 (1886); Ann. Sci. Nat. (7), *33*, 1 (1886). Vgl. auch J. BOEHM, Sitz.ber. Wien. Ak., *67* (März 1873). — 5) TH. SCHLOESING f., Compt. rend., *115*, 881 u. 1017 (1892); *117*, 756 u. 813 (1893). MAQUENNE u. DEMOUSSY, Ebenda, *156*, 506 (1913). — 6) H. JUMELLE, Ebenda, *112*, 888 (1891); *113*, 920 (1891); Rev. gén. Botan., *4*, 49 (1892). — 7) B. JÖNSSON, Compt. rend., *119*, 440 (1894).

Die Verarbeitung von Wasser im Assimilationsprozesse. Der erste Forscher, welcher sich den Gedanken vorlegte, daß bei der CO_2-Verarbeitung im Lichte durch assimilierende Pflanzen auch Wasser verbraucht werden muß, war wohl SENEBIER. Doch hat erst SAUSSURE dieses Thema ausführlich experimentell behandelt, nachdem die zugrundeliegende Idee seitens der Chemiker mehrfach, z. B. von BERTHOLLET, als theoretisch wahrscheinlich hingestellt worden war. SAUSSURE wurde durch seine Versuche überzeugt, daß Pflanzen in CO_2-freier Luft einerseits ihre Trockensubstanz nach 8 Tagen nur unbedeutend vermehren konnten, also kein Wasser „gebunden" hatten, andererseits Pflanzen in einem Gemische von Luft und Kohlensäure an Trockensubstanz bedeutend stärker zugenommen hatten als der aufgenommenen CO_2-Menge entsprach. Sieben Vincapflanzen hatten in einem dieser Experimente aus der CO_2 der Rezipientenluft 217 mg C und 139 mg O assimiliert. Dabei hatten sie aber ihre Trockensubstanz um 531 mg vermehrt, wovon nur 217 mg der CO_2 entnommen sein konnten. 315 mg mußten dem aufgenommenen Wasser entstammen. Zwei Menthapflanzen vergrößerten ihr Trockengewicht um 318 mg, während sie 309 ccm CO_2 entsprechend 159 mg C assimilierten; 159 mg entfielen daher auf den Konsum an Wasser. Solche Versuche sind jedoch äußerst diffizil und es dürfen die Pflanzen nicht im mindesten beschädigt werden, was, wie SAUSSURE selbst bemerkt, nur selten zu erreichen ist. SAUSSURE beurteilt den Charakter des Vorganges vollkommen richtig, indem er sagt: „Aber in keinem Falle zersetzen die Pflanzen direkt das Wasser, indem sie seinen Wasserstoff assimilieren und seinen Sauerstoff in Gestalt von Gas ausscheiden; sie hauchen das Sauerstoffgas nur bei der unmittelbaren Zersetzung des kohlensauren Gases aus." Und zuvor meint er: „Indem die Pflanzen sich den Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers aneignen, verliert dasselbe so seinen flüssigen Zustand. Diese Assimilation tritt nur deutlich hervor, wenn die Pflanzen sich zu gleicher Zeit den Kohlenstoff einverleiben."

Seit SAUSSURE sind leider einschlägige Untersuchungen nicht wieder ausgeführt worden, und es wäre zur Bestätigung der Ansicht, daß Zucker das primäre Assimilationsprodukt sei, die Ausfüllung dieser Lücke von erheblichem Wert. Der Hypothese über den Assimilationsprozeß, welche man durch die Gleichung: $6\,CO_2 + 6\,H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$ ausdrückt, würde eine Relation zwischen dem aus der aufgenommenen Kohlensäure stammenden Kohlenstoff und dem verbrauchten Wasser von $C/H_2O = 72/108$ entsprechen, und die verbrauchten Gewichte der CO_2 und des Wassers müßten sich verhalten wie 264:108. Nun wurden in dem ersterwähnten Versuche SAUSSURES 217 mg C aus CO_2 assimiliert und dabei 315 mg Wasser verbraucht. Der Quotient 315:217 ist 1,459 und kommt dem theoretisch geforderten Verhältnis 108:72=1,500 sehr nahe. So könnte dieses Resultat die Richtigkeit der Assimilationshypothese bestätigen. Im zweiten Versuche SAUSSURES beträgt der Quotient H_2O/C aber 159:159 oder 1, was wieder nicht übereinstimmt. Neue Versuche in dieser Richtung sind daher jedenfalls als sehr wünschenswert zu betrachten.

Die Beschaffung von Kohlensäure auf Kosten organischer Säuren bei Succulenten. Schon die Tatsache, daß an den grünen Teilen von Pflanzen mit cactoidem oder aloeartigem Habitus, überhaupt bei succulenten Xerophyten, relativ spärliche Spaltöffnungen vorhanden

sind (1), legt die Annahme nahe, daß mit der Transpiration auch der assimilatorische Gaswechsel bei diesen Gewächsen herabgesetzt sein dürfte. In der Tat fiel bereits SAUSSURE die relativ geringe Sauerstoffabgabe der Blätter bei Fettpflanzen auf. Zugleich machte SAUSSURE die grundlegende Beobachtung, daß Opuntiazweige in einem mit CO_2-freier Luft gefüllten Rezipienten bei Tag das Mehrfache ihres Volumens an Sauerstoff produzieren. Auch die richtige Deutung dieses Verhaltens wurde von SAUSSURE geliefert. Das Nächstliegende war, anzunehmen, daß der abgegebene Sauerstoff dem dargebotenen Wasser entstamme. Hierzu meint SAUSSURE: „Doch scheint es, daß die Pflanze nicht direkt diese Zersetzung bewirkte oder daß sie sich nicht unmittelbar den Wasserstoff des Wassers aneignete, indem sie dessen Sauerstoff ausschied. Ein vertieftes Studium führt dazu, zu glauben, daß sie nur in der Sonne ausschließlich aus ihrer eigenen Substanz Kohlensäure bildete und wieder zersetzte." SAUSSURE ließ ferner eine Opuntia 1 Monat lang in einem Rezipienten wachsen. Während dieser Zeit bildete sie das $3^1/_2$fache ihres Volumens an Sauerstoff. Sodann wurde im oberen Teile des Rezipienten ein Gefäß mit Kalilauge angebracht. Von da an vermehrte der Cactus den Sauerstoff der Rezipientenluft nicht mehr und in der Kalilauge ließ sich Kohlensäure nachweisen.

1819 beobachtete B. HEYNE (2) zuerst, daß die Blätter des Bryophyllum calycinum morgens stark sauer schmecken und daß sich der saure Geschmack tagsüber verliert. LINK stellte dasselbe Verhalten auch für andere Fettpflanzen fest. Bei Bryophyllum konstatierte A. MAYER (3), daß es in CO_2-freier Luft Sauerstoff abgibt, daß ferner durch diese Pflanze selbst bei Untertauchen in ausgekochtes Wasser bei Insolation Sauerstoff abgeschieden wird und daß die Säure der Blätter, deren Zunahme im Dunkeln und Abnahme im Licht er quantitativ verfolgte, eine Äpfelsäure ist. Die in neuerer Zeit durch MAYER (4) angestellten Versuche, ob Elodea imstande sei, Äpfelsäure im Licht unter CO_2-Entwicklung zu verwenden, führten zu keinem bestimmten Ergebnis. KRAUS (5) fand, daß weniger Säure während der Nacht in den Blättern entsteht, wenn die Pflanze tagsvorher in CO_2-freier Luft belichtet worden war. Nach DE VRIES (6) kann man die nächtliche Säurebildung durch höhere Temperatur verhindern. Man hat sich vorzustellen, daß Säurebildung und Säurezerlegung zwei dauernd Tag und Nacht in der Pflanze gleichzeitig vorsichgehende Prozesse sind und die tatsächlich zu beobachtenden Effekte nur durch das Überwiegen der Säurezerlegung bei Tag und der Säurebildung während der Nacht als Resultierende zustandekommen. WARBURG (7) konnte nun nachweisen, daß die nächtliche Säurevermehrung und die Entsäuerung am Licht überall bei Pflanzen mit speziellem Transpirationsschutz vorkommt. Doch kann man da diesen Prozeß immer

---

1) Über Zählungen der Stomata bei Succulenten: KROCKER, De epidermide plantarum (1833). DECANDOLLE, Physiologie, *1*, 92. Auf eine Quadratlinie entfielen bei Pinus haleppensis 19, bei Abies pectinata 25, bei Aloë nigricans 50, bei Portulaca oleracea 130; hingegen bei Asclepias curassavica 1000, Citrus Aurantium 3116 Stomata. Cereus speciosus hat 18 Stomata per 1 qmm Fläche. — 2) HEYNE u. LINK, Zit. bei TREVIRANUS, Physiologie, *1*, 529, und F. RUNGE, Neueste phytochem. Entdeckungen, p. 197 (Berlin 1820). Historische Daten bei G. KRAUS, Abhandl. d. naturf. Ges. Halle, *16* (1886). — 3) A. MAYER, Landw. Versuchsstat., *18*, 410 (1875); *21*, 277 (1878); *30*, 217 (1884); Ber. Chem. Ges., *8*, 1088 (1875). — 4) A. MAYER, Landw. Versuchsstat., *51*, 336 (1900). — 5) G. KRAUS, Stoffwechsel bei den Crassulaceen (1886). — 6) DE VRIES, Botan. Ztg. (1884), Nr. 22; Kgl. Akad. Amsterdam (1884). — 7) WARBURG, Untersuch. d. botan. Inst. Tübingen, *2*, 75 (1886).

nur in den chlorophyllhältigen Organen und nie bei Hochblättern, Blütenhüllen usw. konstatieren. Bryophyllumblätter vermögen im Licht aber selbst von außen zugeführte Äpfelsäure (1,5 pro mille) zu zerlegen und dabei erwies sich der rote Teil des Spektrums wirksamer als die kurzwelligen Strahlen. Alle diese Tatsachen führten WARBURG zu dem Schlusse, daß dieser Stoffwechselprozeß mit der Chlorophylltätigkeit zusammenhänge und daß die Succulenten imstande sind, aus den organischen Säuren, die sich infolge geringerer Verarbeitung im Dunkeln vermehren, im Sonnenlichte CO_2 zu gewinnen, welche nun in der Chlorophyllassimilation verwertet wird. Die Äpfelsäure dürfte unter diesen Säuren die Hauptrolle spielen. Da bei den Fettpflanzen der Sauerstoffkonsum in der Atmung ein relativ geringer ist, so mag die langsame Oxydation des als Atmungsmaterial dienenden Zuckers die Säurebildung bei diesen Gewächsen erleichtern. Das in Cotyledon konstatierte Trimethylamin (**1**) dürfte dem Umsatz von Lecithiden entstammen und hat mit dem besprochenen Prozeß nichts zu tun. Die Assimilation der Fettpflanzen ist schließlich auch noch von AUBERT (**2**) ausführlich untersucht worden, besonders hinsichtlich der Bedingungen der Sauerstoffabgabe im CO_2-freien Raume, wobei die Temperatur eine besonders wichtige Rolle spielt.

In vielen Fällen ist die Säurebildung im Dunkeln recht gering, manchmal aber sehr ansehnlich. So fand GR. KRAUS, daß 1 ccm Blättersaft von verdunkeltem Bryophyllum eine Acidität von 5,5 ccm 0,001% NaOH hatte, während bei belichteten Blättern nur 0,45 ccm Aciditätswert, in demselben Maße ausgedrückt, vorhanden war. Nach MAYER geben 28 g Bryophyllumblätter in der Sonne in CO_2-freier Luft auf Kosten der organischen Säuren bis 40 ccm Sauerstoff.

Vielleicht liegt hier eine fermentative Säurezerlegung vor, und es wäre zu prüfen, ob nicht zellfreier Preßsaft aus Crassulaceenblättern in der Autolyse aus Säuren CO_2 bildet. Offenbar haben die erwähnten Prozesse die ökologische Bedeutung, den Gaswechsel bei Xerophyten möglichst sparsam und nutzbringend zu gestalten. Daß bei der Säurebildung in Früchten verwandte Vorgänge ins Spiel kommen, wird an anderer Stelle darzulegen sein. Ebenso wird noch auf die Unhaltbarkeit der Ansicht, daß die organischen Säuren Zwischenprodukte in der Zuckerbildung aus Kohlensäure durch die synthetische Tätigkeit der Chlorophyllkörner darstellen, weiter unten zurückzukommen sein.

Ob die Kohlensäure bei der Assimilation durch andere gasförmige Kohlenstoffverbindungen ersetzbar sei, wurde bereits verschiedenfach untersucht, jedoch fast stets mit negativem Ergebnis. Die Wirkung einer Darreichung von Kohlenoxyd ist nach SAUSSURE dieselbe, wie die eines anderen indifferenten Gases, z. B. Stickstoff. Die Pflanzen gehen darin bei Abwesenheit von CO_2 entweder bald zugrunde oder wachsen eventuell, wie die Succulenten, darin noch einige Zeit unter Sauerstoffabscheidung weiter. Dieser Befund ist später wiederholt, so durch BOUSSINGAULT, STUTZER, JUST (**3**) bestätigt worden. In neuerer

---

1) HÔTET, Compt. rend., *59*, 29 (1864). Auch A. MAYER, Landw. Versuchsstat., *18*, 430 (1875) fand eine flüchtige organische Base. — **2**) E. AUBERT, Compt. rend., *112*, 674 (1891); Rev. gén. Bot., *4*, Nr. 41 (1892). — **3**) BOUSSINGAULT, Agronomie, *4*, 300 (1868). A. STUTZER, Ber. Chem. Ges., *9*, 1570 (1876). L. JUST, Wollnys Forsch. Agrik.physik, *5*, 79 (1882).

Zeit haben jedoch BOTTOMLEY und JACKSON (1) über Versuche berichtet, welche nach ihrer Beschreibung die Möglichkeit einer Verarbeitung von CO an Stelle von Kohlensäure beweisen würden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es tatsächlich Bedingungen gibt, unter denen CO erfolgreich verarbeitet werden kann, doch ist diese Angelegenheit noch nicht spruchreif. Spuren von CO finden sich häufig in der atmosphärischen Luft (2).

BOUSSINGAULT prüfte die Assimilierbarkeit von Kohlenwasserstoffen durch grüne Pflanzen im Licht mit negativem Erfolge. Wie bei CO, so ist es auch hier ausschlaggebend für den Effekt, ob das Gas rein oder mit Kohlensäure gemischt dargereicht wird. Das Resultat hängt nur von der Quantität der zur Verfügung gestellten CO_2 ab.

Es wäre jedoch zu bedenken, ob nicht, wie PFEFFER (3) meinte, Substitutionsprodukte der Kohlensäure assimilierbar sind. In erster Linie könnte die Carbaminsäure $NH_2 \cdot CO \cdot OH$ in Betracht kommen. Möglicherweise ließen sich einschlägige Untersuchungen mit Hilfe der Bacterienmethode durchführen. Stickoxydul fand VOGEL (4) in der Chlorophyllassimilation unverwendbar, jedoch nicht giftig.

§ 3.

Einflüsse äußerer Faktoren auf die Kohlensäureassimilation.

A. Konzentration der dargereichten Kohlensäure. Wie erwähnt, ist bereits SENEBIER der Entdecker der Tatsache gewesen, daß untergetaucht lebende grüne Pflanzen im Lichte in künstlich kohlensäurereicher gemachtem Wasser mehr Sauerstoff entwickeln als bei Anwendung gewöhnlichen Wassers. Es soll übrigens, SAUSSURE zufolge, bereits früher PERCIVAL (5) beobachtet haben, wie Minze in kohlensäurereicher Luft besser gedieh als in gewöhnlicher Atmosphäre. Bei Landpflanzen wurden die einschlägigen Verhältnisse durch SAUSSURE genau verfolgt. Es ergab sich, daß die Versuchspflanzen in einer Atmosphäre, welche $^1/_4$ ihres Volumens an CO_2 enthielt, wenig gut gediehen; bei $^1/_8$ Volum CO_2-Zusatz war das Wachstum etwas besser, stets gut aber bei Zufügen von $^1/_{12}$ Volum Kohlensäure, woselbst das Wachstum sogar günstiger war als in normaler Luft. BOUSSINGAULTS Erfahrungen (6) bestätigen diese Ergebnisse. Nicht nur Gemische von Luft und Kohlensäure wirkten günstiger als reine Luft, sondern auch Gemische von N mit CO_2 oder H_2 mit CO_2; es kommt somit augenscheinlich allein auf die Partiärpressung der Kohlensäure an. Die gute Wirkung des CO_2-Zusatzes beobachtet man aber immer nur im Sonnenlicht und nicht im Schatten. Mit einschlägigen Untersuchungen befaßten sich später CLOËZ und GRATIOLET an Potamogeton (7), J. BOEHM (8), SCHÜTZENBERGER und QUINQUAUD (9), welche für Elodea als beste CO_2-Konzentration 5—10%

---

1) W. B. BOTTOMLEY u. H. JACKSON, Proceed. Roy. Soc., *72*, 130 (1903). Größere Mengen von CO sind nach RICHARDS u. MAC DOUGAL, Bull. Torrey Bot. Club, *31*, 57 (1904), für Phanerogamen stark toxisch. — 2) N. ZUNTZ u. KOSTIN, Arch. Anat. u. Physiol. (1900), Suppl.-Bd., p. 315. — 3) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *1*, 311 (1897). — 4) VOGEL, Berzelius Jahresber., *27*, 270 (1848). — 5) PERCIVAL, Mém. Soc. Manchester II, zit. von SAUSSURE, Rech. Chim., p. 29. — 6) BOUSSINGAULT, Agronomie, *4*, 269 (1868). — 7) S. CLOËZ u. GRATIOLET, Ann. de Chim. et Phys. (3), *32*, 41 (1851). — 8) J. BOEHM, Sitz.ber. Wien. Ak., *66*, I (1872); *78*, I, 14 (1873). — 9) P. SCHÜTZENBERGER u. E. QUINQUAUD, Compt. rend., *77*, 272 (1873).

angaben, sodann auch N. J. C. MÜLLER, PFEFFER und GODLEWSKI (1). BOEHM sah, daß ein zu hoher Kohlensäuregehalt selbst das Ergrünen etiolierter Pflanzen im Lichte verzögert oder gänzlich hindert.

GODLEWSKIs mitunter recht schwankende Werte zeigen, daß man mit 4,8% CO_2-Gehalt der Luft bei Glyceria spectabilis bereits nahezu denselben assimilatorischen Effekt erzielen kann, nämlich die Zerlegung von 10,22 ccm CO_2 auf 1 qm Blattfläche, wie mit 15,9% Kohlensäuregehalt der Luft. Übrigens wurde das Optimum nicht für alle Pflanzen ganz gleich gefunden. Auch bei WARBURG (2) finden sich Angaben über Differenzen bezüglich dieser Verhältnisse bei verschiedenen Pflanzenarten.

KREUSLER (3) erzielte dadurch einen Fortschritt, daß er kontinuierliche Beleuchtung der Pflanzen mit elektrischem Bogenlicht verwendete. Die Lichtquelle besaß 1000 Normalkerzen Stärke und war in einer Entfernung von 31—45 cm von den Pflanzen aufgestellt. Die Temperatur betrug 25°. Unter diesen Bedingungen konnte die Steigerung des Effektes weiter verfolgt werden, als in den Versuchen GODLEWSKIs, offenbar dank den günstigeren Beleuchtungsverhältnissen. Der Assimilationswert hatte sich bei dem siebenfachen Kohlensäuregehalt auf das Doppelte des normalen Betrages erhöht, aber weiter hinauf ging die Steigerung des Effektes nur sehr wenig, so daß der 2,66 fache Assimilationswert erst bei dem 440 fachen Kohlensäuregehalt erzielt wurde. In den Versuchen von MONTEMARTINI (4), welcher schon bei 4% CO_2-Gehalt der Luft das beste Gedeihen der Pflanzen erreicht fand, waren offenbar die Bedingungen der Beleuchtung minder günstig gewesen. Jedenfalls geht aber aus allen diesen älteren Versuchen soviel hervor, daß der in der Luft normal gebotene Kohlensäuregehalt nicht die besten Assimilationsbedingungen schafft, sondern, daß man den Assimilationseffekt durch reichlichere CO_2-Darbietung beträchtlich steigern kann. Die in den Versuchen KREUSLERs bereits sichtbare Mitwirkung der Lichtintensität an diesem Effekt wurde jedoch erst in den neueren Arbeiten von TREBOUX und PANTANELLI aus PFEFFERs Laboratorium (5) klarer erkannt. Für niedrigere Konzentrationen der Kohlensäure sah der erstgenannte der beiden Forscher die von Elodea entwickelte Gasblasenzahl deutlich mit der Zunahme der CO_2 proportional zunehmen, wobei eine Beleuchtung durch Gasglühlicht und eine Temperatur von 16° angewendet wurde. PANTANELLI konnte aber durch Belichtung mittels sehr hoher Lichtintensitäten sicherstellen, daß der Effekt der CO_2-Steigerung noch viel weiter hinausgetrieben werden kann, als bis dahin geschehen war. Bei $\frac{1}{4}$ der Intensität des Sonnenlichtes war der günstigste Effekt durch 10 Volumprozente CO_2 erreichbar, bei $^1/_1$ der Sonnenlichtintensität durch 15% CO_2, bei der vierfachen Sonnenlichtintensität aber erst durch 20 Volumprozent CO_2. Oberhalb der genannten Grenzkonzentrationen verläuft also für eine bestimmte Lichtintensität die Kurve der Assimilationsintensität gleichmäßig in demselben Niveau. Klare Erkenntnis dieser interessanten Verhältnisse finden wir durch die Arbeiten von BLACKMAN (6) geschaffen. Offenbar ist das Licht bei den Versuchen

1) N. J. C. MÜLLER, Botan. Untersuch., *1*, 353 (1876). PFEFFER, Arb. bot. Inst. Würzburg, *I*, 33 (1870). GODLEWSKI, Ebenda (1873), p. 345; Flora (1873), Nr. 24. — 2) WARBURG, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *II*, 122. — 3) KREUSLER, Landw. Jahrb., *14*, 913 (1885). DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Ann. agron. (1881). — 4) L. MONTEMARTINI, Atti Ist. bot. Pavia (1893) und ebenda (1895); Bull. Soc. Botan., *62*, 683 (1895). — 5) O. TREBOUX, Flora, *92*, 49 (1903). E. PANTANELLI, Jahrb. wiss. Botan., *39*, 167 (1904). — 6) F. FR. BLACKMAN u. GABR. MATTHAEI, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 402 (1905). BLACKMAN u. A. M. SMITH, Ebenda, *83*, B, 389 (1911).

mit steigendem CO_2-Gehalt des umgebenden Mediums der „limitierende Faktor" im Sinne BLACKMANS, d. h. es ist für jede Intensität dieses Faktors die obere Grenze der Proportionalität zwischen assimilatorischem Nutzeffekt und Konzentration der Kohlensäure gegeben. Ein Optimum der Kohlensäurekonzentration im Sinne der früheren Forscher gibt es somit nicht, sondern wir können die Assimilationstätigkeit durch Erhöhen der CO_2-Konzentration um so weiter steigern, je höher die dargebotene Lichtintensität und auch die Temperatur ist.

Dementsprechend ist es als rationelle Maßregel zu bezeichnen, wenn man den Vorschlägen von H. FISCHER (1) folgend, durch künstliche CO_2-Zufuhr, z. B. durch Verbrennung von Alkohol, die Gewächshausluft für die Assimilation der daselbst auf engem Raume gehäuften Pflanzen tauglicher macht. Doch dürfte man nach den Beobachtungen von BROWN und ESCOMBE (2) die CO_2-Darreichung nicht übertreiben, da sich nach diesen Autoren schon bei mäßiger Steigerung des CO_2-Gehaltes der umgebenden Luft im Gewächshause an verschiedenen Pflanzen pathologische Erscheinungen bemerklich machen, die sich namentlich im Unterbleiben normaler Blütenbildung äußern. Es ist allerdings noch zu untersuchen, ob diese Übelstände nicht durch eine intensive Belichtung behoben werden könnten. DEMOUSSY meint, daß auch Unreinheit der CO_2 im Spiele gewesen sein konnte. Strukturveränderungen an Pflanzen in CO_2-reicher Luft sind in verschiedenen Arbeiten von MONTEMARTINI, BONNIER und namentlich FARMER und CHANDLER beschrieben (3). Manche dieser Veränderungen können als die Folge gesteigerter Assimilationstätigkeit gedeutet werden, andere sind entschieden pathologischer Natur. VERSCHAFFELT (4) fand die Transpiration der Pflanzen bei Kohlensäureentziehung größer als normal. Für gesteigerten CO_2-Gehalt des Mediums scheinen die Verhältnisse noch unbekannt zu sein. Doch sah Fr. DARWIN (5) in kohlensäurereicher Luft langsam Spaltenschluß eintreten, so daß demgemäß eine Herabsetzung der Transpiration zu vermuten steht. Bei CO_2-Entziehung tritt Abwerfen des Laubes ein. Man kann aber durch Darreichung von 0,2—1,5% CO_2 nach FURLANI (6), andererseits wieder den im feuchten Raume sonst eintretenden Laubfall hemmen.

Inwieweit die Förderung der Assimilation durch gesteigerte CO_2-Zufuhr es gestattet, aus den Resten eines überaus üppigen Pflanzenwuchses in früheren geologischen Epochen der Erde auf einen höheren Gehalt der Atmosphäre an Kohlensäure zu schließen, möchte ich dahingestellt sein lassen (7). BROWN und ESCOMBE meinen, daß die gegenwärtig auf der Erde lebenden Gewächse entschieden auf den jetzt in der Atmosphäre gebotenen CO_2-Gehalt abgestimmt seien.

B. Konzentration des zur Verfügung stehenden Sauerstoffes. Einfluß von Sauerstoffmangel auf den Assimilationsprozeß. SAUSSURE stellte fest, daß Erbsenpflanzen in reinem Sauerstoffgase im direkten Sonnenlichte fast ebensoviel an Gewicht zunahmen, wie Pflanzen in gewöhnlicher Luft, doch waren die Stengel länger und

---

1) H. FISCHER, Gartenflora, *61*, XIV u. XV (1912); Ber. Botan. Ges., *30*, 598 (1912). A. HANSEN, Naturwiss. Rdsch., *27*, 547 (1912). — 2) H. T. BROWN u. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., *70*, 397 (1902). DEMOUSSY, Compt. rend., *138*, 291; *139*, 883 (1904). — 3) BONNIER, Compt. rend. (1898), *2*, 335. J. BR. FARMER u. CHANDLER, Proceed. Roy. Soc., *70*, 413 (1902). — 4) VERSCHAFFELT, Dodonaea (1890), p. 305. — 5) FR. DARWIN, Phil. Trans., *190*, 531 (1898). — 6) J. FURLANI, Österr. botan. Ztsch., *56*, 400 (1906). — 7) Vgl. SV. ARRHENIUS, Zentr. Min. u. Geol. (1909), p. 481.

dünner. Im Schatten gehalten, nahmen sie aber binnen 10 Tagen um die Hälfte weniger zu als in normaler Luft. Sie liefern, wie SAUSSURE bemerkt, in reinem Sauerstoffgase stets eine viel größere Menge von Kohlensäure, welche den im Schatten vegetierenden Pflanzen durch ihre Ansammlung schädlich wird, während stark belichtete Pflanzen dieselbe wieder zersetzen. Auch das Verhalten von assimilierenden Pflanzen in sauerstoffreier Luft wurde durch SAUSSURE untersucht. Es ergab sich, daß sich dieselben unter allen Umständen nur durch den in der Assimilation gebildeten Sauerstoff weiter erhalten können. Bei kleinen Gewächsen genügen jedoch bereits sehr geringe Sauerstoffquantitäten zum Fortfristen des Lebens. Im luftleeren Raume treten ganz dieselben Erscheinungen zutage, wie in verschiedenen sauerstoffreien Gasen oder Gasgemischen. Dies ist ein Zeichen dafür, daß es unter allen Umständen nur auf die Partiärpressung des Sauerstoffes ankommt. Auch bei BOEHM (**1**) finden sich Angaben, welche zeigen, daß schon relativ geringe Sauerstoffmengen hinreichen, um die Assimilation in Gang zu setzen. Nach FRIEDEL (**2**) wird bei einer Herabsetzung des Sauerstoffdruckes auf den vierten Teil die Art des assimilatorischen Gaswechsels nicht geändert, denn der Quotient $CO_2 : O_2$ bleibt nahezu gleich 1. Nur die Intensität der Assimilation nimmt mit sinkender Partiärpressung des Sauerstoffes gesetzmäßig ab.

Auch das Ergrünen etiolierter Keimlinge hört bei einer gewissen Grenze des Sauerstoffgehaltes der Luft auf. Bei Helianthus annuus fand CORRENS (**3**) 4 % des normalen Sauerstoffgehaltes der Luft, also 30 mm Druck als die zum Ergrünen nötige Sauerstoffzufuhr. Lepidium brauchte sogar 8 % oder 60 mm Druck. Um aber binnen 24 Stunden eine schöne Grünfärbung zu erzielen, mußte man den Sonnenblumenkeimlingen 6 % und den Kressenkeimlingen 10 % Sauerstoff darreichen. Von älteren und neueren Arbeiten auf diesem Gebiete wären die Studien von WIESNER, ferner jene von PALLADIN und von FRIEDEL zu nennen (**4**). Die Angabe von KOHL (**5**), wonach Ergrünen auch ohne Sauerstoff bei etiolierten Blättern von Scorzonera hispanica möglich sei, könnte immerhin durch Objekte mit sehr niedriger Sauerstoffgrenze verursacht sein; jedoch finden sich in den Protokollen dieser Versuche keinerlei Daten über die Methoden der möglichst vollkommenen Eliminierung des Sauerstoffes. Der minimale Sauerstoffpartiärdruck liegt für das Ergrünen wahrscheinlich in der Regel höher als für das Längenwachstum und den Phototropismus.

Eine obere Grenze für die Abhängigkeit der Assimilation vom Sauerstoffgehalt der Luft scheint nicht zu existieren und es hatte auch FRIEDEL Gelegenheit, sich davon zu überzeugen, daß das Ergrünen in reinem Sauerstoff nicht anders erfolgt als in gewöhnlicher Luft. Doch dürfte nach verschiedenen Erfahrungen, welchen auch die Versuche von JENTYS (**6**) über Längenwachstum in komprimiertem Sauerstoffgas und in komprimierter Luft nicht widersprechen, die Steigerung der Sauerstoffatmung in reinem Sauerstoff bei unzureichender Belichtung durch Kohlensäureanhäufung Störungen hervorrufen.

---

1) J. BOEHM, Sitz.ber. Wien. Ak., *67* (März 1873). — **2**) J. FRIEDEL, Compt. rend., *131*, 477 (1900); *140*, 169 (1905). — **3**) CORRENS, Flora (1892), p. 141. — **4**) WIESNER, Entstehung d. Chlorophylls (1877), p. 17. PALLADIN, Compt. rend., *125*, 827 (1897). J. FRIEDEL, Ebenda, *135*, 1063 (1902); Rev. gén. Bot., *14*, 337 (1902). — **5**) F. G. KOHL, Ber. Botan. Ges., *24*, 227 (1906). — **6**) ST. JENTYS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *2*, 419 (1888).

C. Einfluß des Lichtes. Daß die Assimilationstätigkeit grüner Pflanzen an die Gewährung einer bestimmten, nicht zu geringen Lichtintensität gebunden ist, gehört zu den fundamentalsten Tatsachen der Pflanzenphysiologie. Das Verhalten von bestimmten Bacterien, welche Kohlensäure im Dunkeln unter Verwertung von Energie, die Oxydationsprozessen entstammt, verarbeiten, wie es bei den Ammoniak zu Salpetersäure oxydierenden Nitrifikationsmikroben und den Wasserstoff oxydierenden Mikroben des Bodens der Fall ist, lehrt uns, daß die Energiegewinnung aus dem Sonnenlicht bei den Synthesen im Chlorophyllkorn eben nur einen bestimmten Fall, eine konkrete Form der Anpassung an die normal gebotenen Lebensverhältnisse, darstellt.

Während die Aufnahme der Sauerstoffausscheidung und Kohlensäureverarbeitung ausnahmslos an die Darbietung einer gewissen minimalen Lichtintensität geknüpft ist, kann man bezüglich der Ausbildung des Chlorophylls in den assimilierenden Pflanzen nicht ganz das gleiche sagen. Allerdings ist es den höheren Pflanzen, wie schon RAY (1) wußte, in der Regel nicht möglich, ihren grünen Farbstoff ohne Belichtung auszubilden, und HUMBOLDT sowie DECANDOLLE (2) erkannten, daß das Ergrünen bei Kressenkeimlingen schon bei Lichtintensitäten erfolgt, welche zur Sauerstoffausscheidung noch nicht ausreichen. Doch sind bei Algen, wie Nostoc und anderen Formen, ferner bei den Coniferenkeimlingen sowie bei einer Reihe von Samen, welche vor ihrer Reifung ergrünen, ohne daß Lichtzutritt hierbei nötig wäre, Fälle genug bekannt, in denen augenscheinlich erhebliche Chlorophyllmengen gebildet werden, ohne daß sich die sonst nötige Lichtwirkung dabei zu äußern brauchte (3).

Die Cotyledonen von Ginkgo biloba und von Gnetum vermögen aber im Gegensatze zu den allermeisten Coniferen im Dunkeln nicht zu ergrünen (4) und wahrscheinlich gilt dasselbe auch für die Cycadeenkeimlinge, unter denen wenigstens für Cycas Rumphii und revoluta, sowie Zamia integrifolia durch BURGERSTEIN die Abwesenheit von Chlorophyll bei Dunkelkeimlingen gezeigt worden ist. Bei Laub- und Lebermoosen wird, soweit im Dunkeln Wachstum stattfinden kann, Chlorophyll in allen Fällen gebildet, und ebenso ist es bei weitaus der größten Zahl der Pteridophyten, wo nur bei Equisetum und Lycopodium die Gewinnung chlorophyllfreier Pflanzen durch Dunkelkultur möglich ist. Selaginella ergrünt im Dunkeln, ebenso ergrünen die echten Farne in allen untersuchten Fällen (5). Bekannte Beispiele von Samen, deren Cotyledonen im Dunkeln ergrünen, sind Pistacia Eriobotrya, Citrus und andere Fälle (6).

Daß die Abhängigkeit des Ergrünens vom Licht keine einfache Beziehung ist, zeigt schon die nicht selten zu beobachtende Tatsache, daß

---

1) JOHN RAY, Historia plantarum, *I*, 15 (1686). Schon ARISTOTELES leitet die grüne Farbe der Pflanzen von der Einwirkung des Sonnenlichtes her. Vgl. E. H. MEYER, Geschichte d. Botan., *I*, 196 (1854). — 2) A. v. HUMBOLDT, Crells Ann. (1792), *I*, 71 u. 254. VASSALI, Ebenda (1795), *II*, 80. DECANDOLLE, Gilberts Ann., *14*, 366 (1803). Physiologie, Deutsch v. RÖPER, *II*, 694. — 3) Coniferen: SACHS, Lotos (1859); Flora (1864), p. 504. A. BURGERSTEIN, Ber. Botan. Ges., *18*, 168 (1900). Samen v. Eriobotrya: A. ERNST, Beihefte bot. Zentr., *19*, I, 118 (1905). Zusammenstellung: K. BITTNER, Österr. botan. Ztsch. (1905), p. 302. — 4) Ginkgo: MOLISCH, Österr. botan. Ztsch. (1889), p. 98. Gnetum: P. FRÖSCHEL, Ebenda, *61*, 209 (1911). — 5) Vgl. SCHIMPER, Jahrb. wiss. Botan., *16*, 159 (1885). KAROL. BITTNER, l. c. (1905). — 6) Vgl. G. LOPRIORE, Ber. Botan. Ges., *22*, 385 (1904). A. ERNST, l. c. (1905). ATWELL, Botan. Gaz., *15*, 46 (1890).

das Chlorophyll im Dunkeln zwar in der Spreite oder in Stämmchen entsteht, nicht aber im Blattstiel oder in anderen Teilen. Hier spielen augenscheinlich korrelative Beziehungen mit, die sich auch in den Versuchen von DOSTAL (1) mit unterirdischen, sonst chlorophyllfreien Cotyledonen ergeben haben. Nicht unbeachtet sind ferner die quantitativen Verhältnisse zu lassen, indem augenscheinlich die reichliche Ausbildung von Chlorophyll, die man als „Ergrünen" bezeichnet, nicht bei allen Pflanzen an die gleichen Bedingungen geknüpft ist, wie die spurenweise Bildung von Farbstoff, die sich noch nicht dem Auge als Grünfärbung erkennen läßt. Auf möglichst vollkommene Abhaltung auch der geringsten Lichtspuren, worauf bisher nur von FRIEDEL (2) geachtet worden ist, wird man in künftigen Versuchen besonderes Gewicht zu legen haben. Jedenfalls kann in manchen Fällen Chlorophyllbildung schon bei ungemein geringem Lichtzutritt erfolgen, wie man aus der Angabe von ISSATSCHENKO (3) schließen darf, wonach noch im Lichte von Photobacterien Ergrünen von Keimlingen nachgewiesen werden kann. WIESNER (4) suchte durch Abdämpfen des Lichtes einer Gasflamme mittels aufeinandergeschichteter Lagen von Pauspapier die minimale, noch Ergrünen erzeugende Lichtintensität zu bestimmen. 30 Lagen dämpften das Licht soweit, daß Ergrünen von Keimlingen nicht mehr sichtbar war. Ältere Angaben von HOFMEISTER (5) zeigen für Hymenophyllum, Farnprothallien, Moose und Vaucheria das Ergrünen in sehr schwacher Beleuchtung. Wie schon ältere Autoren (6) betonen, ist jedoch das Lichtminimum für das Ergrünen bei verschiedenen Pflanzen nicht gleich und es müssen, wie WIESNER hervorhebt, bereits die anatomischen Strukturdifferenzen Unterschiede erzeugen. Nicht einmal das ist sicher, ob bei den einzelnen Chloroplasten selbst der Lichtschwellenwert für die Chlorophyllbildung derselbe ist. Offenbar kann der Lichteinfluß auf die Bildung des Farbstoffes aus dem Chromogen, wie uns die Fälle von Chlorophyllbildung im Dunkeln lehren, auch durch chemische Mittel ersetzt werden, und es ist die Frage, ob nicht Licht und chemische Ursachen in bestimmten Fällen zusammenwirken werden, wobei natürlich auf die Lichtkomponente ein größerer oder geringerer Anteil fallen kann. Auch sonst hängt, wie LUBIMENKO (7) ausführte, die Chlorophyllbildung in einer für die Pflanzenart spezifischen Weise von der Beleuchtungsintensität ab, so daß in manchen Fällen eine reichere Chlorophyllbildung bei schwächerer Belichtung erfolgt, wie es bei ombrophilen Gewächsen gefunden wurde, welche auf diese Weise die Assimilationsbedingungen für sich vorteilhafter gestalten.

Etiolierte Blätter sind nach den vorhandenen Angaben wasserreicher als die normalen grünen Organe und weichen auch, wie CHURCH (8) fand,

---

1) R. DOSTAL, Ber. Botan. Ges., *28*, 193 (1910). — 2) J. FRIEDEL, Compt. rend., *153*, 825 (1911). — 3) B. ISSATSCHENKO, Zentr. Bakt. II, *10*, 497 (1903). — 4) J. WIESNER, Entstehung d. Chlorophylls (1877), p. 64. Intermittierende Beleuchtung u. Ergrünen: MIKOSCH u. STÖHR, Wien. Ak. (1880). — 5) HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 366. — 6) Vgl. MEYEN, Physiologie, *II*, 434. J. SACHS, Flora (1862), p. 213. — 7) W. LUBIMENKO, Compt. rend., *145*, 1347 (1907). — 8) A. H. CHURCH, Journ. Chem. Soc. (1886), p. 839. Etiolierte und grüne Blätter wurden schon von HASSENFRATZ, Crells Ann. (1789), *II*, 317, chemisch verglichen. Anatomie: F. KÜHLHORN, Diss. (Göttingen 1904). RICÔME, Rev. gén. Bot., *14*, 26 (1902). Stoffwechsel: L. v. PORTHEIM, Sitz.ber. Wien. Ak., *116*, I, 1360 (1907). Amide: A. KIESEL, Ztsch. physiol. Chem., *49*, 72 (1906). ANDRÉ, Compt. rend., (1900) *1*, 1198; *137*, 199 (1903).

im Stickstoffgehalte und in der Zusammensetzung ihrer Asche beträchtlich von den grünen Blättern ab.

Zur Feststellung derjenigen Lichtintensität, welche eben zur beginnenden Sauerstoffausscheidung nötig ist, leistet die Bacterienmethode gute Dienste. Mit Anwendung derselben ließ sich zeigen, daß das Mondlicht unter diesen Schwellenwert fällt, während das Licht der Abenddämmerung bereits hinreicht, um bei Algen schwache Sauerstoffentwicklung hervorzurufen (1). Die Experimentaluntersuchungen der älteren Zeit, die sich mit der Abhängigkeit der CO_2-Assimilation von der Lichtintensität befaßten, wendeten meist die Gasblasenzählmethode an. Schon von den Arbeiten Wolkoffs angefangen, der das Licht mit dem Roscoeschen Apparate maß, begegnet man immer wieder der Angabe, daß wenigstens innerhalb bestimmter Grenzen die durch die in gleichen Zeiten ausgeschiedene Gasblasenzahl gemessene Assimilationswirkung der Lichtintensität proportional ist (2). Diese Meinung findet man übrigens schon vor Wolkoff 1844 bei Calvert und Ferrand (3) ausgesprochen. Auch in den Versuchen Kreuslers mit kontinuierlicher elektrischer Beleuchtung stellte sich innerhalb gewisser Grenzen die Proportionalität zwischen Assimilationserfolg und Lichtintensität heraus (4). Erst von den Arbeiten von Reinke und von Timiriazeff angefangen, begann man den Umstand zu beachten, daß von einer bestimmten höheren Lichtintensität an keine weitere Steigerung des assimilatorischen Effektes eintritt, sondern daß sich der Vorgang auf etwa derselben Höhe hält. Man sprach von einem verlängerten optimalen Effekt. Timirazeff (5) sah ungefähr bis zur halben vollen Sonnenlichtintensität starkes Ansteigen der Assimilation und von da an nur geringe Erhöhung. In den späteren Versuchen von Brown und Escombe mußte sogar die Sonnenlichtintensität auf den zwölften Teil herabsinken, bis die Assimilation vermindert wurde (6). Pantanelli fand bei Wasserpflanzen in Brunnenwasser die optimale Assimilationstätigkeit bis zum vierten Teil der Sonnenlichtintensität, darüber hinaus eine leichte Abnahme (7). Aber schon Pfeffer sprach 1897 bezüglich der Versuche Reinkes die Meinung aus, daß ein weiteres Ansteigen des Assimilationseffektes möglicherweise hätte erreicht werden können, wenn man mehr CO_2 dargereicht hätte. In der Tat haben die letzten von Blackman (8) stammenden Untersuchungen zur Evidenz ergeben, daß das Abschneiden der Kurven bei einer bestimmten Lichtintensität in einem annähernd gleichbleibenden Niveau durch nichts anderes als durch den zu geringen CO_2-Gehalt des Mediums als limitierenden Faktor bedingt ist und daß

---

1) Pfeffer, Physiologie, 2. Aufl., *I*, 323 (1897). Boussingault, Ann. Sci. Nat. (5), *10*, 335 (1869), stellte das gleiche mit Hilfe des Aufleuchtens von Phosphordampf fest. — 2) A. v. Wolkoff, Jahrb. wiss. Botan., *5*, 1 (1866). van Tieghem, Compt. rend. (1869), p. 482. N. J. C. Müller, Botan. Untersuch., *1*, 3 u. 374 (1872). Famintzin, Bull. Acad. Pétersb., *26*, 296 (1880). J. Reinke, Botan. Ztg. (1883), p. 697. Godlewski, Just Jahresber. (1875), p. 787. J. Peyrou, Compt. rend., *105*, 385 (1887). — 3) Calvert u. Ferrand, Ann. de Chim. et Phys. (3), *11*, 477 (1844). — 4) U. Kreusler, Landw. Jahrb., *14* (1885). — 5) Timiriazeff, Compt. rend., *109*, 379 (1889). — 6) H. T. Brown u. Escombe, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 55 (1905). — 7) E. Pantanelli, Jahrb. wiss. Botan., *39*, 167 (1903). — 8) F. Blackman u. G. Matthaei, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 402 (1905). Blackman u. A. M. Smith, Ebenda, *83*, B, 389 (1911).

wir nicht das Recht haben von einer optimalen Lichtintensität zu sprechen. Auch im natürlichen Leben der Pflanzen tritt diese Limitierung bei höherer Lichtintensität deutlich zutage. Ist die Außentemperatur genügend hoch, wie bei den Gewächsen warmer Klimate und unseren

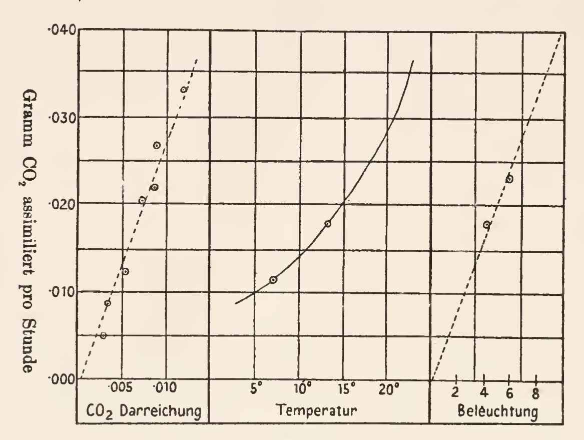


Fig. 5.

Schema der Wechselbeziehungen zwischen Assimilation und den äußeren Faktoren (nach BLACKMAN).

ombrophoben Pflanzen, so wird die Assimilation durch den niedrigen CO_2-Gehalt der Luft auf ein gewisses Maximum eingestellt. Ist hingegen die Temperatur niedrig, wie es bei den Pflanzen im Hochgebirge und den zirkumpolaren Gegenden der Fall ist, so wird auch dieser Faktor als Limitationswirkung eintreten können.

BLACKMAN meint sehr richtig, daß die in WIESNERs Studien über den Lichtgenuß (1) ausführlich gewürdigte Tatsache, daß Schattenpflanzen in den Tropen in reicher Menge vorkommen und sich gegen die Pole zu immer spärlicher zeigen, bis sie in der arktischen Zone ganz fehlen, sich dadurch verstehen läßt, daß der biologische Vorteil hellsonniger Standorte nicht die größere Lichtintensität, sondern die vermehrte Wärmezufuhr ist. Andererseits kann durch die Ausbildung von kleinen linear geformten Blättern, wie WIESNER ausgeführt hat, ein ausgiebiger Schutz gegen starke Wärmestrahlung erreicht werden, indem sich solche Organe bedeutend weniger erwärmen als größere und flache Blattkörper (2). Abgesehen von Form und Größe wird namentlich die Stellung, die „Lichtlage der Blätter", mag sie nun veränderlich oder fixiert sein, sehr dazu beitragen können, die Wärme- und Lichteinstrahlung in ihrem Wirkungseffekte zu beeinflussen (3).

---

1) J. WIESNER, Der Lichtgenuß der Pflanzen (Leipzig 1907); Sitz.ber. Wien. Ak., *114*, I, 77 (1905). — 2) J. WIESNER, Ber. Botan. Ges., *26a*, 702 (1908). — 3) Messende Methodik: WIESNER, l. c.; Sitz.ber. Wien. Ak., *120*, I, 119 (1911). Flora, *105*, 127 (1913); Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, I, 599 (1910). V. VOUK, Ber. Botan. Ges., *30*, 391 (1912); Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *6*, 180 (1912).

Quantitativ messende Untersuchungen über die Wirkung der bei xerophilen Pflanzen häufig ausgebildeten Schutzmittel gegen zu starke Insolation, wie Haarfilze usw., liegen noch nicht in größerer Zahl vor. Nach den thermoelektrischen Messungen von BAUMERT (1) kann durch Entfernen des Haarfilzes die Erwärmung um 37,5% stärker sein, als im normalen Zustande. Bei tropischen Laubblättern dient die stark lichtreflektierende Cuticula mit ihren Glanzlichtern sehr dem Zwecke, zu schroffe Erwärmung hintanzuhalten, während der rote Farbstoff, der häufig die jungen stärker beschatteten wärmeausstrahlenden jungen Triebe tingiert, nach SMITH (2) eher dazu bestimmt ist, die Innentemperatur der Blätter zu erhöhen. Bei der Wirkung kräftiger Beleuchtung ist aber auch die Lichtwirkung auf den Schließzellenturgor, somit auf die Weite der Stomata und auf die Transpiration von großer biologischer Bedeutung (3). Bei dicht beblätterten Pflanzen wird die direkte Besonnung der Blätter teilweise durch Selbstbeschattung verhindert (4). In dieser Hinsicht ist es wichtig zu wissen, daß das Licht nach seinem Durchtritt durch ein Blatt bereits so geschwächt ist, daß keine Stärkebildung in dem bedeckten Blatte mehr zustande kommt (5). Pflanzen gedeihen auch hinter einem Schirm einer Chlorophyllösung nach REGNARD (6) nur schlecht. Bei der Selbstbeschattung greift die weitgehende Zerteilung des Laubes in vielen Fällen erfolgreich ein (7). Wie tief das Licht in Gewebe, z. B. in die Stengelrinde, eindringen kann, bevor seine assimilatorische Wirkung völlig erlischt, ist bereits mehrfach untersucht worden (8).

Eine Fülle von Problemen für messende Untersuchungen bietet sodann die Untersuchung der Schattenpflanzen oder ombrophilen Gewächse, deren Befähigung zum Leben in geringer Lichtintensität natürlich auch wieder in verschieden hohem Maße ausgebildet sein kann (9). Während in unserer heimischen Flora in der Mehrzahl der Fälle die Befähigung zum ombrophilen Leben eine fakultative ist und die betreffenden Pflanzen auch bei ziemlich hoher Lichtintensität gedeihen können, ist die Zahl der tropischen streng ombrophilen Pflanzen eine ziemlich große, und für unsere lichtarmen Zimmerkulturen haben die tropischen Wälder Formen, wie Aspidistra, Curculigo, Clivia geliefert, die einen so trägen Gaswechsel haben, daß bei ihnen das Lichtbedürfnis in manchen Fällen gänzlich verkannt worden ist (10). Die im tiefen Schatten lebenden Gewächse suchen sich durch mannigfache Einrichtungen, wozu der Chlorophyllgehalt der Epidermis (11), die Lichtreflexions- und Lichtkonzentrationseinrichtungen gehören, die so weit gehen, daß sie zu scheinbarem Selbstleuchten im schwachen, diffusen Lichte führen

---

1) K. BAUMERT, Beitr. Biol. d. Pfl., *9*, 83 (1907). Schutzmittel in den Tropen: MARLOTH, Ber. Botan. Ges., *27*, 362 (1909). — 2) A. M. SMITH, Ann. Roy. Bot. Gard. Peradeniya, *4*, V, (March 1909). Trop. Laubblätter: M. MIYOSHI, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *28*, 1 (1910). Insolation: P. C. FREER, Phil. Journ. Sci., *5*, 1 (1910). EWART, Ann. of Botan., *11*, 439 (1897). — 3) LECLERC DU SABLON, Compt. rend., *155*, 847 (1912); Rev. gén. Bot., *25*, 49 (1913). SCHELLENBERG, Botan. Ztg. (1896) *1*, 169. KOHL, Botan. Zentr., *64*, 109 (1895). — 4) Selbstbeschattung: WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *102*, 291 (1893); *118*, I, 759 (1909). PFEIFFER, BLANCK u. FLÜGEL, Landw. Versuchsstat., *76*, 169 (1912). — 5) NAGAMATSZ, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 399 (1887). GRIFFON, Compt. rend., *129*, 1276 (1899). — 6) J. REGNARD, Bull. Soc. Bot., *28* (1881). — 7) Hierzu WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *117*, I, 1251 (1908). — 8) GOLDFLUS, Rev. gén. Bot., *13*, 49. BLOHM, Diss. (Kiel 1896). BALSAMO, Just Jahresber. (1892), *I*, 89. — 9) Vgl. L. LÄMMERMAYR, Jahresber. Staatsgymn. Leoben (1907), p. 3. — 10) Vgl. MAQUENNE, Compt. rend., *152*, 1818 (1911). — 11) DE MOORE, Journ of Botan., *25*, 358 (1887).

können (1), vor allem auch häufig durch die Blattgröße, Hilfsmittel zur Ausnutzung der spärlich gebotenen Beleuchtung zu verschaffen. Wenn auch, wie bekannt, bei den Schattenblättern die Ausbildung des Palisadengewebes gegenüber den Sonnenblättern in den Hintergrund tritt und beim ombrophilen Blattbau die Ausbildung des Schwammparenchyms einen charakteristischen Zug in der Struktur bildet (2), so wird doch nach den Feststellungen von LUBIMENKO (3) diese Differenz in der Weise wieder ausgeglichen, daß die Chloroplasten der ombrophilen Blätter größer sind und der Farbstoffgehalt die Sonnenblätter übertrifft. Andererseits sind die Palisadenzellen und Chloroplasten tropischer Blätter meist noch kleiner als wir es bei den Pflanzen der gemäßigten Klimate finden, und demgegenüber zeigt die nordische Flora die Ausbildung größerer Assimilationszellen deutlich ausgeprägt. Nach LUBIMENKO liegt bei den Schattenpflanzen das Beleuchtungsminimum für erfolgreiche Chlorophylltätigkeit viel tiefer als bei Sonnenpflanzen, was mit dem größeren Chlorophyllgehalt zusammenhängen soll. Dafür ist das Optimum der Lichtintensität bei den Sonnenpflanzen nicht so deutlich ausgeprägt, wie bei ombrophilen Pflanzen, wo offenbar die mit steigender Lichtintensität sich fühlbar machende Wasserabgabe in der Transpiration die assimilatorische Leistung rasch herabdrückt, während sich bei Sonnenpflanzen die Leistung bei starker Bestrahlung durch den Transpirationsschutz immerhin noch auf ansehnlicher Höhe halten kann. Dementsprechend wird es auch verständlich erscheinen, wenn, wie COMBES (4) fand, nur bei Schattenpflanzen in der ersten Entwicklung ein Beleuchtungsoptimum, d. h. eine Limitierung der Lichtwirkung durch die im Minimum befindlichen gleichzeitig einwirkenden Faktoren zu beobachten ist, und Sonnenpflanzen diese Herabdrückung des günstigsten Helligkeitspunktes in ihrer Jugend nicht so ausgeprägt hervortreten lassen. In dieser Hinsicht tragen unsere Waldbäume den Typus von mehr ombrophilen Pflanzen, und die ersten Blätter der Sprosse zeigen die biologischen Verhältnisse von Schattenblättern (5).

Die Verlangsamung der Assimilation bei herabgesetzter Lichtintensität bei trübem Himmel macht sich immerhin nach den Erfahrungen von MUNTZ (6) bei der natürlichen Vegetation in nicht geringem Maße geltend, so daß die Assimilation bei bedecktem Himmel fünfmal geringer ausfällt, als bei vollem Sonnenlichte. Doch drückt diese Helligkeitsverminderung den Ertrag bei weitem nicht so sehr herab als Wassermangel bei anhaltend trockenem Wetter. Durch genügend starke kontinuierliche künstliche Belichtung konnte man andererseits, wie besonders die Versuche von BONNIER (7) unter Anwendung von elektrischem Bogenlicht zeigten, namhafte Assi-

---

1) Protonema von Schizostega: NOLL, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 477 (1888). Algen: MOLISCH, Leuchtende Pflanzen (1904), p. 1. Moose: GARJEANNE, Beihefte bot. Zentr., *26*, I, 1 (1910). Phanerogamenblätter: STAHL, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *13*, 137 (1896). FRIMMEL, Österr. bot. Ztsch., *61*, 216 (1911). Blauglanz: GENTNER, Flora, *99*, 337 (1909). — 2) Licht- u. Schattenblätter: E. STAHL, Einfluß d. sonn. od. schatt. Standortes auf d. Ausbildg. d. Laubbl. (Jena 1882). VESQUE, Botan. Zentr., *18*, 259 (1884). Graf zu LEININGEN, Naturwiss. Ztsch. Land- u. Forstwirtsch., *3*, 207 (1905). — 3) W. LUBIMENKO, Compt. rend., *141*, 535 (1905); *143*, 609 (1906); *145*, 1191 (1907); Rev. gén. Bot., *17*, 381 (1905); *20*, *162* (1908); Ann. Sci. Nat. (9), *7*, 321 (1908). — 4) R. COMBES, Compt. rend., *150*, 1701 (1910); C. r. Assoc. Fr. Av. Sci. Lille (1910), p. 531. — 5) M. NORDHAUSEN, Ber. Botan. Ges., *30*, 483 (1912). BOYSEN JENSEN, Tidskr. f. Skovvaesen, *22*, 1 (1910). — 6) A. MUNTZ u. GAUDECHON, Compt. rend., *149*, 190 (1909); *156*, 368 (1913). — 7) BONNIER, Compt. rend., *115*, 447 (1892); Rev. gén. Bot., *7*, 241 (1895). CORBETT, Just Jahresber. (1900), *II*, 287.

milationsmehrleistungen erzielen, die mit strukturellen Änderungen im Blattbau, aber auch mit pathologischen Erscheinungen verbunden waren. Nach TOLOMEI (1) soll der Einfluß von Magnesiumlicht ein noch kräftigerer sein. In der arktischen Zone dürfte während der ganzen nordischen Sommernacht Assimilationstätigkeit dauernd erhalten bleiben (2).

Zweifellos wird auch bei den Algen die Anpassung an verschiedene Lichtstärke eine große Rolle spielen und die Verteilung der Meeresalgen auf verschiedene Tiefenzonen muß mindestens teilweise mit der Ombrophilie in Beziehung stehen (3). Nach den Feststellungen von COMBES (4) ist aber unter den Grünalgen selbst das Helligkeitsmaximum der Entwicklung nicht gleich und Cystococcus und Chlorella haben ein viel geringeres Helligkeitsoptimum als das direkte Sonnenlicht.

Die Wirkung der verschiedenfarbigen Strahlengattungen im Sonnenlicht auf Ergrünen und Sauerstoffausscheidung assimilierender Pflanzen war frühzeitig Gegenstand des Interesses der Physiologen, und SENEBIER (5), der zu solchen Untersuchungen die bekannten, später von SACHS viel benutzten doppelwandigen Glasglocken gebrauchte, behauptete, daß die violetten Strahlen mehr Kraft hätten, das Bleichwerden von Trieben zu verhindern als die anderen Strahlen. RUHLAND (6) unternahm 1813 Keimungsversuche in verschiedenfarbigem Licht, GILBY (7) untersuchte die Assimilation in rotem und in blauem Licht, und es war insbesondere DAUBENY (8), den eingehende Studien zu dem Ergebnis führten, daß die leuchtenden Strahlen des Sonnenlichtes bei der Assimilation vor allem wirksam seien. In den späteren Arbeiten von DRAPER (9) wurden die seither so viel benutzten Lösungen von Kaliumbichromat und von Kupferoxydammoniak als Lichtfilter eingeführt, und es ist bekannt, daß dieser Forscher ebensowohl, wie hernach HUNT (10), CLOËZ und GRATIOLET, SACHS und PFEFFER wesentlich auf dem Boden der von DAUBENY begründeten Lehre standen, wonach die leuchtenden gelben Strahlen den assimilatorisch wirksamsten Anteil des Sonnenlichtes darstellen.

SACHS verwendete hierbei die Gasblasenzählmethode, PFEFFER brachte weitere Verbesserungen der Methodik. Auch für die Chlorophyllbildung wurde durch GARDENER (11) 1845 die Behauptung aufgestellt, daß sie am schnellsten im gelben Lichte erfolge, während GUILLEMIN (12) annahm, daß das Ergrünen im dunklen Wärmestrahlenbereiche des Spektrums stattfinde. Nur von der theoretischen Überlegung ausgehend, daß die vom Chlorophyll am stärksten absorbierten Strahlen, nämlich die im Rot zwischen den Linien B und C gelegenen Strahlen, auch beim Chlorophylleffekte die erste Rolle spielen müssen, kam LOMMEL (13) 1871 zuerst zu der richtigen Erkenntnis, daß das Assimilationsoptimum nicht im gelben Spektralbezirke, sondern im Rot gesucht werden müsse.

---

1) TOLOMEI, Chem. Zentr. (1893), *II*, 377. — 2) G. CURTEL, Rev. gén. Bot., *2*, 7 (1890). SCHÜBELER, Nature (1880), p. 311. — 3) Vgl. A. RICHTER, Bull. Ac. St. Pétersb. (1912), p. 727. — 4) R. COMBES, Bull. Soc. Bot., *59*, 350 (1912). — 5) SENEBIER, Mém. phys.-chem., *I*, p. VII (1785); Physiol. végét., *4*, 273. — 6) RUHLAND, Schweigg. Journ., *9*, 232 (1813). — 7) W. H. GILBY, Ann. de Chim. et Phys. (2), *17*, 64 (1821). — 8) DAUBENY, Phil. Trans. (1836), *I*, 149; Berzelius Jahresber. (1838), p. 227. — 9) J. W. DRAPER, Journ. prakt. Chem., *31*, 21 (1844). — 10) HUNT, Botan. Ztg. (1851), p. 341. SACHS, Ebenda (1864), p. 363; Experim. Physiol., p. 25 (1865). PFEFFER, Arb. botan. Inst. Würzburg, *1*, 1 (1871). MORGEN, Botan. Ztg. (1877), p. 553. — 11) GARDENER, Berzelius Jahresber., *25*, 413 (1846). — 12) GUILLEMIN, Ann. Sci. Nat. (4), *7*, 154 (1859). — 13) LOMMEL, Ann. Chem. u. Phys., *144*, 581 (1871).

Nachdem N. J. C. Müller (1) versucht hatte, diese Theorie experimentell zu stützen, gelang es wohl Timiriazeff (2), auf genauen spektroskopischen Versuchen fußend, die ersten sicheren Tatsachen zugunsten der Annahme des Optimums im Rot zu liefern. Seine Methode, die Strahlenbezirke des Spektrums möglichst rein zu sondern und die verschiedenfarbigen Strahlen aus ausgewählten Distrikten wieder durch Konzentration zu vereinigen, erwies sich im folgenden, auch in den Arbeiten von Reinke (3) und Engelmann (4) als sehr fruchtbar. Zweifellos sind in den älteren Arbeiten durch partielle Deckung der Spektraldistrikte durch Dispersion schwere Fehler entstanden, indem das Optimum der Assimilation durch Beimengung roter Strahlen mehr nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verschoben wurde. Timiriazeff gelang es schließlich ein so scharfes, helles kleines Spektrum auf einem Laubblatt zu entwerfen, daß an der besonders reichlichen Stärkebildung im Rot ohne weiteres die optimale Wirkung dieser Strahlen zu erkennen war. Noch bessere Erfolge erzielte Reinke durch Verwendung von Gitterspektren für die Untersuchung des Ergrünens von Keimpflanzen und durch die Einführung des als „Spektrophor" bezeichneten Apparates, welcher ein Isolieren und Konzentrieren von Strahlen aus bestimmten Distrikten des Spektrums viel vollkommener gestattete als die früher gebrauchten Vorrichtungen. Engelmanns Methode bestand einerseits in der Erzeugung eines lichtstarken reinen Spektrums im mikroskopischen Bilde mit Hilfe seines ausgezeichneten, von Zeiss gebauten, Mikrospektralapparates und in der Anwendung von Bacterien als Sauerstoffreagens. Alle diese Methoden führten einhellig zum Ergebnis, daß das Maximum der Wirkung im roten Teile des Spektrums liegt, wenn auch einige Differenzen bezüglich der Lage dieser Zone sich noch nicht beseitigen ließen. Diese Unsicherheiten liegen aber, wie Pfeffer ausgeführt hat, besonders darin begründet, daß die wirksamsten Strahlen beim Durchtritt durch die Schichten der chlorophyllhaltigen Zellen sehr rasch vermindert werden und nun der maximale Effekt auf die Strahlen der angrenzenden Teile des Spektrums übergeht, wodurch Verschiebungen im Resultate bedingt sein müssen. Diese Effekte werden bei dickeren Blättern sehr stark merklich sein, sind aber, wie Engelmann hervorhob, schon beim Durchtritt des Lichtes durch einen Algenfaden nachweisbar.

In den eleganten Versuchen Engelmanns wurde ein Cladophorafaden bei ganz engem Spalt des Mikrospektralapparates so in das Gesichtsfeld gebracht, daß seine Längsachse zu den Fraunhoferschen Linien senkrecht stand. Hierauf wird der Spalt langsam erweitert und man erkennt, wie mit steigender Lichtintensität des Spektrums die Bewegung der mit eingeschlossenen sauerstoffempfindlichen Bacterien zuerst im Rot beginnt und sich nach beiden Seiten ausbreitet. Im Rot bleibt das Schwärmen aber immer am stärksten. Auch die neueren Studien über Chlorophyllbildung und Assimilation von Algen von Dangeard und Desroche lassen keinen Zweifel darüber, daß die Region der Hauptabsorption des Chlorophylls im Spektrum mit der stärksten Wirkung auf die Assimilationstätigkeit zusammenfällt (5). Bei Chlorella wurde

1) N. J. C. Müller, Botan. Untersuch., *1*, 3 (1872); Jahrb. wiss. Botan., *9*, 36 (1873). — 2) C. Timiriazeff, Botan. Ztg. (1877), p. 260; Ann. de Chim. et Phys. (5), *12* (1877); Compt. rend., *96*, 375 (1884); *110*, 1346 (1890). — 3) J. Reinke, Botan. Ztg. (1884), p. 1; Botan. Zentr. (1886), Nr. 42; Sitz.ber. Berlin. Ak., *30*, 527 (1893). — 4) Th. Engelmann, Botan. Ztg. (1882), p. 419. — 5) P. A. Dangeard, Compt. rend., *152*, 277 u. 967 (1911); Bull. Soc. Botan., *57*, 91 u. 116 (1910). P. Desroche, Compt. rend., *153*, 1014 (1911); Assoc. Franc. Av. Sci. Dijon (1911), p. 485.

von DANGEARD das Maximum bei den Wellenlängen $\lambda = 670-635\ \mu\mu$ gefunden, während ENGELMANN und TIMIRIAZEFF die Grenzen zwischen 685 $\mu\mu$ und 655 $\mu\mu$ angeben. Die blaugrünen Cyanophyceen, auf deren Eigentümlichkeiten weiter unten einzugehen sein wird, nutzen auch die orange- und infraroten Teile des Spektrums aus. Bei den beweglichen Formen kann man eine Anhäufung der Algen in diesem Teile des Spektrums konstatieren. Daß NADSON (1) bei Stichococcus in farbigem Licht das durch Kaliumbichromat filtrierte Licht auf die Entwicklung ungünstig fand, während das blaue Licht wohl anfangs verzögerte, dann aber ganz gute Entwicklung gestattete, widerspricht diesen Ergebnissen nicht, da bei längerer Einwirkung farbigen Lichtes leicht sekundäre Einflüsse den Effekt auf die Assimilation gänzlich aufheben können. Erwähnt sei, daß nach den Feststellungen von KOHL (2) die Bewegungen der Spaltöffnungs-

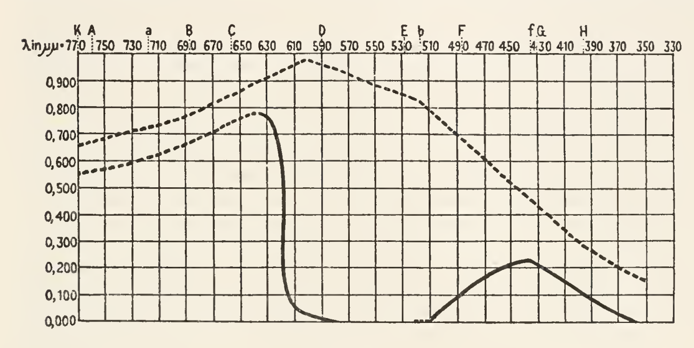


Fig. 6.

Obere Kurve: Energieverteilung im Normalspektrum des direkten Sonnenlichtes (nach LANGLEY).

Kurve links unten: Energieverteilung in dem vom Rotfilter (Rotscheibe SCHOTT F 4512) durchgelassenen Spektralbezirk des direkten Sonnenlichtes.

Kurve rechts unten: Energieverteilung in dem vom Blaufilter (Blauscheibe SCHOTT F 3873) durchgelassenen Spektralbezirk des direkten Sonnenlichtes (nach KNIEP und MINDER).

schließzellen gleichfalls nach der Lichtfarbe verschieden ausfallen, und ihre Turgorsteigerung im roten Lichte am bedeutendsten ist.

Nun ist es auch angesichts der bekannten durch LANGLEY genau studierten Tatsache, daß der Hauptanteil der Sonnenlichtenergie auf den langwelligen Teil des Spektrums mit dem Maximum in der Nähe der Natriumlinie fällt, klar, daß man durch die Sonderung der Strahlen verschiedener Wellenlänge Lichtbezirke von verschiedener Intensität erhält, wobei die Versuche von vornherein sehr zu ungunsten der kurzwelligen Strahlen gestimmt werden.

Dieser wichtige Umstand ist erst in letzter Zeit in einer Studie von KNIEP und MINDER (3) hinreichend beachtet worden und da hat sich in der Tat ergeben, daß Versuche mit roten und blauen Spektral-

1) G. A. NADSON, Bull. jard. bot. Pétersb., *10*, 137 (1910). — 2) F. G. KOHL, Beiblatt z. Leopoldina (1895). — 3) H. KNIEP u. MINDER, Ztsch. Botan., *1*, 619 (1909).

anteilen, die sorgfältig auf gleiche Strahlungsintensität unter thermoelektrischer Kontrolle eingestellt worden waren, zwischen rotem und blauem Lichte einen viel geringeren Unterschied in der assimilatorischen Wirkung ergaben als es nach den älteren Versuchen den Anschein hatte. Wir erkennen daraus auch ohne weiteres, daß die Versuche mit verschieden intensivem Lichte von vornherein ein verschiedenes Resultat erwarten lassen müssen, da im intensiven Sonnenlichte die langwelligen Strahlen in ihrem Effekt bedeutend mehr prävalieren als im diffusen Tageslichte, wo auf die blauen Strahlen bereits ein relativ viel beträchtlicherer Anteil fällt. So wird man es verstehen, daß bei Anwendung von sehr hellem Licht der Effekt von Rot viel mehr hervortreten wird, während in schwächerem Lichte bereits die Wirkung von Blau ansehnlich in Betracht kommt. Daraus erklären sich ohne weiteres die Angaben von ENGELMANN über die Existenz eines zweiten kleineren Assimilationsmaximums in Blau, welches auch KOHL (1) für die Gegend der Linie F wiedergefunden hatte, das aber von PFEFFER (2) nicht bestätigt werden konnte. Nachdem zuerst HERTEL (3) darauf aufmerksam gemacht hatte, daß von allen Strahlen des Spektrums eine wirksame Rolle in der Assimilation erwartet werden könne, daß aber durch die verschiedene Intensität derselben im Sonnenlicht das Verhältnis zu ungunsten der stärker brechbaren Strahlen von selbst gegeben sei, hat STAHL (4) eingehend ausgeführt, welchen wesentlich größeren Anteil die blauen Strahlen an dem Assimilationseffekte nehmen, je mehr die direkte Sonnenbestrahlung gegen das diffuse blaue Himmelslicht zurücktritt.

Daß selbst den ultravioletten Strahlen noch Wirkungen für die Chlorophyllbildung und Sauerstoffausscheidung im Assimilationsvorgange zukommen, ist von einigen Forschern gezeigt worden. So fanden BONNIER und MANGIN (5) für beide physiologischen Prozesse das ultraviolette Licht von einem gewissen Wert, womit eine Reihe älterer Untersuchungen über das Ergrünen bestätigt wurde (6), und STOKLASA (7) fand die Strahlen der Wellenlängen 575—300 $\mu\mu$ bei Beleuchtung mit der Quecksilberbogenlampe in einer Entfernung von 30—35 cm von der Lichtquelle auf das Ergrünen etiolierter Keimlinge rasch wirksam. Licht von kleinerer Wellenlänge als 300 $\mu\mu$ hatte keinen Einfluß mehr. HERTEL (8) hat mit Recht hervorgehoben, daß die Sauerstoffausscheidung in der Chlorophylltätigkeit geeignet sei, den schädigenden Einfluß der im Sonnenlichte enthaltenen chemisch wirksamen Strahlen für die Pflanzenzellen zu eliminieren.

Es wird nicht überraschen, daß MASULLI (9) fand, daß sich das Mesophyll unter dem Einflusse derjenigen Strahlen am besten ausbildet, welche die Assimilationstätigkeit am wirksamsten unterstützen. Im blauen und violetten Lichte wurde Verringerung und Verkleinerung der Intercellularen konstatiert.

---

1) F. G. KOHL, Ber. Botan. Ges., *15*, 361 (1897). — 2) PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., *1*, 334 (1897). — 3) E. HERTEL, Naturwiss. Woch.schr., *22*, 81 (1907). — 4) E. STAHL, Zur Biologie des Chlorophylls (Jena 1909); Naturwiss. Woch.schr. (1906), p. 289. — 5) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., *102*, 123 (1886). — 6) CAILLETET, Ann. de Chim. et Phys. (4), *14*, 325 (1868). PRILLIEUX, Ann. Sci. Nat. (5), *10* (1869). DÉHÉRAIN, Ebenda (5). *12*, 5 (1869). TIMIRIAZEFF, Botan. Ztg. (1869). Nr. 11. — 7) J. STOKLASA, Sitz.ber. Wien. Ak., *120*, 195 (1911). L. RAYBAND, Rev. gén. Bot., *25*, 38 (1913). — 8) E. HERTEL, Ztsch. allgem. Physiol., *4*, 32 (1904). — 9) O. MASULLI, Bull. Orto Bot. Napoli, *2*, 329 (1910).

Aus den Untersuchungen von LUBIMENKO und von THELEN geht hervor (**1**), daß der Vergleich der relativen Trockensubstanzproduktion im monochromatischen Licht zu anderen Resultaten führen kann, als uns das Abhängigkeitsverhältnis der Assimilation von der Lichtfarbe anzeigen würde. Der Gesamtnutzeffekt muß sich hier aus mannigfachen Umsetzungen der unter dem Einflusse des Lichtes primärgebildeten Assimilationsprodukte sowie aus den Abbauvorgängen, wie der Atmung, zusammensetzen, und man kann am Ende eines längeren Versuchszeitraumes nicht erkennen, welchen Anteil der primäre Vorgang an dem Resultat besitzt. Deshalb sind die Trockensubstanzbestimmungen überhaupt nur mit größter Reserve bei der quantitativen Beurteilung der Kohlensäureassimilation zu verwenden.

Bieten schon die Verhältnisse der Abhängigkeit der Assimilationsvorgänge von den einzelnen Strahlengattungen nicht geringe Schwierigkeiten dar, wenn das Medium Luft ist, so steigern sich diese Unsicherheiten in derzeit noch nicht überwindlicher Weise, wenn es sich um assimilierende Pflanzen handelt, welche in größerer Wassertiefe leben. Wie weit Licht überhaupt in Wassertiefen eindringt, hängt sehr von der Menge trübender Partikel, von der Reinheit des Wassers ab. FOL und SARRASIN (**2**) fanden im Genfer See im April bis zu 250 m Tiefe Wirkung auf photographische Platten, im September bis zu 170 m. Über andere Versuche zur Bestimmung der in Wassertiefen herrschenden Lichtintensitäten berichten KNY und auch LINSBAUER (**3**). Manche Algen gedeihen noch in großen Tiefen. HUMBOLDT fand bei den Canaren noch bis zu 190 Fuß Tiefe Algenvegetationen (**4**).

SCHIMPER (**5**) unterschied drei Tiefenregionen des unterseeischen Pflanzenwuchses oder Benthos, als Stufen der abnehmenden Beleuchtung oder Lichtregionen: 1. die photische oder helle Region, in welcher die Lichtintensität für die normale Entwicklung von Makrophyten genügt; 2. die dysphotische oder Dämmerregion, in welcher nur noch genügsame Mikrophyten fortkommen (Diatomeen); 3. die aphotische oder Dunkelregion, in welcher kohlensäureassimilierende Organismen überhaupt fehlen. Die Grenzen dieser Zonen können natürlich verschieden tief liegen. Nach den Versuchen von JÖNSSON (**6**) können grüne Pflanzen (Moose) in geeigneten Apparaten bis 21 m tief unter den Meeresspiegel versenkt werden, ohne daß die Sauerstoffabgabe aufhört. Unstreitig wird bei dieser Verteilung auf die photische und dysphotische Region mit deren Unterabteilungen die Intensität des zur Verfügung gestellten Lichtes sehr in Betracht kommen. Doch ist es eine sehr ansprechende Hypothese, konform mit den Darlegungen von ENGELMANN und GAIDUKOV eine Beziehung mit den am meisten absorbierten Lichtstrahlen aufzustellen, da die grünen Algen unstreitig nur in den hellsten Regionen vorherrschen, während Rotalgen in den meisten Formen ausgeprägte Tiefenbewohner sind. Nach HÜFNER absorbiert eine 180 cm lange Wassersäule 50% des Rot, 90% des Grün, 95% des indigofarbenen Lichtes. Rotgefärbte Algen sind daher entschieden in den tieferen Wasserschichten den grüngefärbten gegenüber im Vorteil. GAIDUKOV beobachtete ferner, daß in Mischkulturen von verschieden gefärbten Oscillarien in gefärbtem Licht diejenigen Formen schließlich überwiegen, welche die komplementäre Farbe

---

1) W. LUBIMENKO, Rev. gén. Botan., *23*, 1 (1911); Verhandl. russ. Naturf. Versamml., *10*, 524 (1910). O. THELEN, Diss. (Rostock 1910). — **2**) FOL u. SARRASIN, Arch. Sci. Phys. et Nat., *19*, 447 (1888). — **3**) L. KNY, Sitz.ber. naturf. Freunde Berlin (16. Okt. 1877). L. LINSBAUER, Zool. botan. Ges. Wien (1895). — **4**) HUMBOLDT, zit. in DECANDOLLE, Pflanzenphysiologie, *2*, 705. — **5**) SCHIMPER, Pflanzengeographie, p. 818. — **6**) B. JÖNSSON, Nyt Magazin f. Naturvidensk., *41*, I (Kristiania 1903).

zu dem zur Verfügung stehenden Lichte tragen (1). Allerdings wäre es wünschenswert für die bereits neuerdings hauptsächlich infolge der Ausführungen von STAHL viel diskutierte Frage hinreichendes Material über die Spektralzusammensetzung des Lichtes in größeren Meerestiefen zur Verfügung zu haben, wofür eben erst Ansätze vorhanden sind (2). Wenn man aber mit STAHL die grüne Farbe des Chlorophylls der Landpflanzen mit dem Minimum der grünen Strahlung im Sonnenlicht und Himmelslicht in Beziehung bringt, und die grüne Färbung als Anpassung an das komplementäre Licht erklärt, so mag es erlaubt erscheinen, auch die roten und braunen Färbungen bei Algen als eine Adaptation an das infolge der Absorption eigentümlich zusammengesetzte Licht in größeren Tiefen zu deuten.

D. Einfluß der Temperatur. SACHS (3) hat gezeigt, daß bei sehr niedriger Temperatur der Prozeß des Ergrünens etiolierter Keimpflanzen bedeutend verlangsamt ist und eo ipso muß da die CO_2-Assimilation gleichfalls stark herabgesetzt sein. Aber auch an älteren Pflanzen sieht man bei sehr kalter Witterung die jungen Triebe weniger ergrünen als der Norm entspricht. Die Vermutung, daß bezüglich des Temperatureinflusses auf Chlorophyllbildung und CO_2-Zerlegung spezifische Differenzen obwalten, haben neuere Arbeiten mehrfach bestätigt. Die Algen im Polarmeere müssen zeitlebens bei Temperaturen nahe an Null assimilieren, während nach EWART (4) bei tropischen Pflanzen, wie Epidendrum, Aspidium violascens, Mimosa, der Nullpunkt der Assimilation schon bei $+5^0$ C erreicht ist. Unsere europäische Flora scheint nahe an Null noch sehr allgemein Assimilationstätigkeit auszuüben. Bei Pinus Laricio wies BOUSSINGAULT (5) CO_2-Zerlegung zwischen $0{,}5^0$ und $2{,}5^0$, bei Wiesengräsern bei $1{,}5^0$ bis $3{,}5^0$ mittels des Aufleuchtens von Phosphordämpfen nach. In Versuchen von HEINRICH (6) schied Hottonia noch bei $4{,}5^0$ Sauerstoff aus. Picea excelsa soll nach JUMELLE (7) selbst bei -35^0 C, Juniperus bei -30^0 bis -40^0 etwas CO_2 zersetzen. Evernia Prunastri hörte bei -37^0, Physcia ciliaris und Cladonia rangiferina bei -25^0 auf zu assimilieren. In einer methodisch viel vollkommeneren Untersuchung konstatierte Miss G. MATTHAEI (8), wobei für jede Temperatur möglichst günstige Versorgung mit Licht und CO_2 geboten wurde, daß bei Prunus Laurocerasus bei -6^0 eben merkliche Kohlensäurezersetzung eintritt. Dies stimmt mit den älteren Angaben von KREUSLER (9) überein, der bei Brombeersprossen, Bohne, Ricinus und Laurocerasus noch zwischen 0 und $-2{,}4^0$ deutliche CO_2-Zerlegung beobachtet hatte. Höhere Werte finden sich bei SACHS (10), der Vallisneria durch Abkühlen auf $+6^0$ zum Sistieren der Sauerstoffausscheidung brachte, und CLOËZ und GRATIOLET (11), die für Potamogeton eine Wassertemperatur von $+10^0$ als Assimilationsminimum angeben. Das Ergrünen von etiolierten Keimlingen konnte WIESNER (12) unterhalb $+4^0$ nicht mehr erreichen. Die kalt gehaltenen Keimlinge sind viel lebhafter gelb gefärbt als Dunkelkeimlinge; ihr Farbstoff wurde von

---

1) N. GAIDUKOV, Zentr. Bakt. II, *14*, 206 (1905). — 2) Vgl. R. BERTEL, Ann. de l'Inst. Océanograph. Monaco, *3*, VI (1912). — 3) J. SACHS, Flora (1864); Gesammelte Abhandl., *1*, 137. — 4) EWART, Journ. Linn. Soc., *31*, 400 (1896). — 5) BOUSSINGAULT, Ann. Sci. Nat. (5), *10*, 336 (1869); Agron., *5*, 16 (1874). — 6) HEINRICH, Landw. Versuchsstat., *13*, 136 (1871). — 7) JUMELLE, Compt. rend., *112*, 1462 (1891) — 8) GABR. MATTHAEI, Phil. Trans. Roy. Soc., *197*, B, 47 (1904). — 9) U. KREUSLER, Landw. Jahrb., *17*, 101 (1888); *16*, 711 (1887). — 10) SACHS. Experimentalphysiologie p. 55 (1865). — 11) CLOËZ u. GRATIOLET, Flora (1851), p. 750. — 12) WIESNER, Entstehung d. Chlorophylls, p. 90 (1877).

Elfving (1) als identisch mit Etiolin erklärt. Alle Untersucher kamen zu dem Ergebnis, daß die Assimilationsleistung mit der Temperatur rasch zunimmt und bei Temperaturen von 30—35° einen optimalen Effekt erreicht. Jedoch kann kein Zweifel darüber bestehen, daß konform den Ausführungen von Blackman und Matthaei (2) dieses scheinbare Optimum nur durch die limitierende Wirkung von anderen Faktoren, die sich im Minimum befinden, im natürlichen Leben der Pflanze entweder Lichtintensität oder CO_2-Zufuhr, bedingt wird. Der Assimilationsvorgang selbst nimmt der Temperatur proportional zu und man kann, wie Kanitz (3) gezeigt hat, aus den Versuchsdaten von Blackman erkennen, daß hier die Van 't Hoffsche Regel befolgt wird mit einem Temperaturkoeffizienten für 10° = 2,06. Bei den Untersuchungen von Blättern im natürlichen Sonnenlichte hat man zu berücksichtigen, daß die Innentemperatur wesentlich höher ist als die Außentemperatur, so daß Laurocerasusblätter nach Blackman 7—16° über der Thermometer-Schattentemperatur haben. Bei tropischen Laubblättern fand Smith (4) ähnliche Temperaturunterschiede. Daß auch noch bei relativ sehr hohen Temperaturen Assimilation stattfindet, sahen schon ältere Forscher, so Kreusler, der bis 46,4° CO_2-Zersetzung angibt, und Schützenberger und Quinquaud (5), welche bei Elodea noch bei 45—50° Gasblasenausscheidung beobachteten. Miss Matthaei konstatierte bei Laurocerasus bei 43° ungefähr dieselbe Assimilationstätigkeit wie bei 24°. Wie Blackman gezeigt hat, ist es aber nicht gleichgültig, wie lange bereits die hohe Temperatur eingewirkt hat, wenn man die Ablesungen im Versuche vornimmt, da bei hohen Temperaturen die Werte zwar sehr hoch, der Van 't Hoffschen Regel entsprechend, einsetzen, aber dann sehr rasch absinken, und zwar um so rapider, je höher die Temperatur ist. Man hat also auch einen „Zeitfaktor“ zu berücksichtigen, der offenbar auf einer inaktivierenden Wirkung höherer Temperaturen auf die Chloroplastentätigkeit beruht, während der chemische Vorgang der Assimilation der Temperatur einfach proportional ist.

E. Einfluß des Wassergehaltes der Pflanzen. Nachdem die gegen Änderungen des Wassergehaltes überaus leicht reagierenden Spaltöffnungen die Eintrittspforten der Kohlensäure bei der Assimilation darstellen, so ist es erklärlich, daß durch herabgesetzte Wasserzufuhr empfindliche Störungen in der Assimilationstätigkeit eintreten. Besonders Kreusler (6) hat dargelegt, daß die Pflanzen in trockener Luft erheblich schwächer assimilieren als in genügend feuchter Atmosphäre, sofern der Transpirationsverlust nicht sofort wieder gedeckt wird. So erklärt sich der Vegetationsstillstand bei anhaltend trockenem Wetter, der viel mehr in die Wagschale fällt als der Einfluß anhaltend trüber Witterung. Natürlich hat man die Rolle des Wassers als Assimilationsmaterial mitzu berücksichtigen. Nach Backhaus (7) sind zur Bildung von 1000 g Pflanzentrockensubstanz 350 Teile Wasser nötig. Selbst die Assimilationstätigkeit der Moose ist nach Jönsson (8) gegen Feuchtigkeitsschwankungen sehr empfindlich. Hingegen bildet die Herabsetzung des Transpirations-

---

1) Elfving, Arb. botan. Inst. Würzburg, *2*, 495 (1880). — 2) F. Blackman u. G. Matthaei, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 402 (1905). Matthaei, l. c. (1904). — 3) A. Kanitz, Ztsch. f. Elektrochem., *11*, 689 (1905). — 4) A. M. Smith, Proc. Cambridge Phil. Soc., *14*, 296 (1907). — 5) Schützenberger u. Quinquaud, Compt. rend., *77*, 272 (1873). — 6) Kreusler, Landw. Jahrb., *14*, 913 (1885). — 7) A. Backhaus, Verhandl. Ges. Naturf., II, *1*, 123 (1905). — 8) B. Jönsson, Compt. rend., *119*, 440 (1894).

stromes in dampfgesättigter Luft, wie erklärlich, kein Hindernis für eine ausgiebige Assimilation. Wie stark die Energie der CO_2-Verarbeitung der Blätter mit dem Wassergehalt der Organe differiert, haben ferner Untersuchungen von Déhérain und Maquenne (1) gezeigt. Diese Einflußnahme erscheint natürlich, indem energisch assimilierende Pflanzen eine erhebliche Menge des aufgenommenen Wassers sowohl in der Kohlenhydratsynthese direkt, als auch in den anschließenden synthetischen Prozessen verschiedener Art verbrauchen.

van Tieghem (2) hat vorgeschlagen, denjenigen Teil der Wasserbewegung, welcher das unmittelbar zum Assimilationsvorgang nötige Wasser liefert, als Chlorotranspiration oder Chlorovaporisation zu bezeichnen. Diese Unterscheidung ist jedoch vorläufig noch nicht über die Bedeutung einer theoretischen Einteilung hinausgekommen. Bedeutungsvoll ist es, daß die roten Lichtstrahlen der Region B—C die Transpiration ebenso wie die Assimilation am stärksten unterstützen und der Turgor der Schließzellen durch diese Strahlen am meisten erhöht wird (3). Auch dies muß als Anpassung an die im Sonnenlicht am stärksten vertretenen Energieanteile aufgefaßt werden, da ein sehr erheblicher Teil der Strahlungsenergie dazu verbraucht wird, die Verdampfung des Wassers in den Assimilationsorganen durchzuführen.

Manche Moose und viele Flechten vermögen auf ihrem natürlichen Substrate bis zur Pulverisierbarkeit auszutrocknen, wobei sie natürlich ihre Assimilationsfähigkeit temporär verlieren. Bei Eintritt genügender Wasserzufuhr wird jedoch sofort wieder eine energische Assimilation entfaltet (4). Diese Erfahrungen berechtigen zur Hoffnung, daß es gelingen könnte, wenigstens bei zu einem gewissen Grade bei vorsichtig getrockneten Blättern die Assimilationsfähigkeit zu erhalten, zumal es Molisch (5) geglückt ist, bei trockenen Lamiumblättern eine ganz schwache Sauerstoffausscheidung mit Hilfe der Photobacterien nachzuweisen. Ältere Angaben berichten allerdings, daß trockene Blätter die CO_2-Assimilation für immer vernichtet zeigen (6). Mit der Notwendigkeit einen gewissen Wasservorrat für die ungestörte Assimilation zur Verfügung zu halten, hängen in erster Reihe die vielen merkwürdigen Einrichtungen bei Wüstenpflanzen zusammen, welche den wohlbekannten xerophytischen Habitus dieser Gewächse bedingen.

F. Einfluß des Salzgehaltes des Mediums. Wasserpflanzen, bei denen sich diese Einflußnahme am reinsten studieren läßt, werden nach den vorliegenden Erfahrungen durch einen Salzgehalt des Wassers, welcher von den normalen Bedingungen abweicht, meist ungünstig betroffen.

Es handelt sich dabei um osmotische Wirkungen, welche bei Süßwasser- und Meerespflanzen festgestellt wurden. Daß aber selbst Salzkonzentrationen, die den plasmolytischen Grenzwert erreichen, unter geeigneten Verhältnissen noch nicht die CO_2-Verarbeitung ganz hemmen müssen, haben sowohl

---

1) Déhérain u. Maquenne, Compt. rend., *103*, 167 (1886). — 2) Ph. van Tieghem, Bull. Soc. Botan., *33*, 152 (1886). — 3) F. G. Kohl, Beibl. z. Leopoldina (1895). J. Wiesner, Sitz.ber. Wien. Ak., *74* (Oktober 1876). — 4) Vgl. Bastit, Rev. gén. Botan., *3*, 521 (1891). Jumelle, Ebenda, *4*, 168 (1892); Compt. rend., *112*, 888; *113*, 920 (1891). — 5) H. Molisch, Botan. Ztg. (1904), *I*, 1. — 6) Boussingault, Agronomie, *4*, 317 (1868).

Klebs als Kny beobachtet (1). Hingegen waren in den Versuchen von Treboux (2) plasmolytisch wirksame Konzentrationen bereits dauernd schädigend. Jacobi (3) erschloß bei Elodea mit Hilfe der Blasenzählmethode eine Herabsetzung der Assimilationstätigkeit durch isosmotische Lösungen von Salzen: KNO_3 0,5%, NaCl 0,29% und KCl 0,37%, und beobachtete bei KCl die relativ stärkste Wirkung. Treboux gibt als die minimale bereits wirksame Salzkonzentration 0,1% KNO_3 an. Auch Pantanelli (4) erzielte wesentlich dieselben Ergebnisse unter Beobachtung weiterer experimenteller Vorsichtsmaßregeln. Doch entbehren alle bisherigen Untersuchungen noch der generellen Gesichtspunkte hinsichtlich einer Feststellung bestimmter Ionenwirkungen und deren relativer Wirkungsstärke, so daß es eine dankbare Aufgabe wäre, diese Einflüsse auf die Assimilation einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, wobei möglicherweise auch der Assimilationsmechanismus eine instruktive Beleuchtung erfahren könnte. Pantanelli kam zu dem Ergebnis, daß die Salzwirkung das Chloroplastenstroma betrifft. Meeresalgen, Enteromorpha und Ulva wurden von Arber (5) hinsichtlich der Wirkung des Salzgehaltes im Medium auf die Assimilationstätigkeit untersucht, ohne daß diesen Versuchen die wünschenswerte Sicherheit in der Erkenntnis der einschlägigen Verhältnisse zu entnehmen wäre. Seewasser übertrifft alle untersuchten Salzlösungen an Eignung und destilliertes Wasser schädigte vermöge seines unzureichenden Gehaltes an CO_2 und der Abwesenheit von Salzen die Assimilation dieser Algen bedeutend.

Daß nicht wenige Süßwasseralgen aus den verschiedensten Ordnungen imstande sind, sich an Salzlösungen bis zu einem gewissen Grade zu gewöhnen, geht aus den Untersuchungen von A. Richter hervor (6). Wie Oltmanns (7) hervorhebt, ist für Meeresalgen rascher und häufiger Wechsel des Salzgehaltes im Medium, wie er sich im Brackwasser findet, nicht günstig. Bei den Landpflanzen, welche salzhaltigen Boden bewohnen, ist eine Änderung im Salzgehalte des Substrates, soweit die Erfahrungen reichen, selbst bis zur gänzlichen Abwesenheit von NaCl von keinem Einflusse auf die Assimilationstätigkeit, wohl aber auf die anatomische Struktur der Blätter. Besonders Lesage (8) hat sich mit eingehenden Studien in dieser Richtung befaßt. Es scheint, als ob der succulente Charakter vieler Halophyten in einem Zusammenhange mit der Schwächung der Assimilation durch vermehrten Salzgehalt stände. Vielleicht kommt auch für eine Reihe von Halophyten der Verwendung organischer Säuren, die sie in ihrem Stoffwechsel bilden, als CO_2-Quelle eine Bedeutung zu. Daß der xerophile Habitus der Halophyten als Transpirationsschutz und Schutz gegen übermäßige Salzzufuhr aus dem Boden aufzufassen sei, hat Schimper (9) in besonderer Rücksicht auf die indomalayische Strandflora dargelegt. Die Stomata der Halophyten sind nach Stahl (10) häufig nicht zum Schließen befähigt, sondern stehen dauernd offen. Allerdings sind von Rosenberg (11) eine Reihe von Salzpflanzen namhaft gemacht worden, welche keineswegs der Befähigung des Spaltenschlusses entbehren.

1) G. Klebs, Biol. Zentr., *7*, 166 (1887). Kny, Ber. Botan. Ges., *15*, 396 (1897). — 2) C. Treboux, Flora (1903), p. 49. — 3) B. Jacobi, Ebenda (1899), p. 323. — 4) E. Pantanelli, Jahrb. wiss. Botan., *39*, 199 (1903). — 5) E. A. Newell-Arber, Ann. of Botan., *15*, 39 u. 669 (1901). — 6) A. Richter, Flora (1892), p. 4. — 7) F. Oltmanns, Sitz.ber. Berlin. Ak. (1891), p. 193). — 8) P. Lesage, Compt. rend., *109*, 204 (1889); *112*, 113, 337, 672, 891 (1891); Rev. gén. Botan, *2*, 55 (1890). — 9) A. F. W. Schimper, Monatsber. Berlin. Akad. (1890), p. 1045. Die indomalayische Strandflora (Jena 1891); Pflanzengeographie (1898). — 10) Stahl, Botan. Ztg. (1894), p. 136. — 11) Rosenberg, Svensk. Vet. Akad. Öfv. (1897), p. 531.

G. Einfluß der Ansammlung von Assimilationsprodukten oder von künstlicher Zuckerdarreichung. Man darf nach der Analogie anderer chemischer Prozesse auch von der Kohlensäureassimilation voraussetzen, daß sie mit der Anhäufung ihrer Reaktionsprodukte verlangsamt wird und vielleicht ganz zum Stillstande gebracht werden kann. Eine solche Hemmung ist namentlich für abgetrennte Blätter, wo die Ableitung der Assimilationsprodukte sistiert ist, mehrfach sichergestellt worden. Schon BOUSSINGAULT (1) fand bei abgeschnittenen Blättern anfänglich energische CO_2-Zerlegung im Sonnenlicht und sodann allmähliche Abnahme des Prozesses. In einer Reihe von Untersuchungen gelang es später SAPOSCHNIKOFF (2) festzustellen, daß bei abgetrennten Blättern von Vitis und anderen Pflanzen die Stärkespeicherung nur bis zu einem gewissen Grenzwerte geht und dann die CO_2-Zerlegung überhaupt aufhört. In CO_2-reicher Luft kann ein Blatt von Vitis Labrusca bis zu 35 % seiner Trockensubstanz an Assimilationsprodukten anhäufen, ehe die Kohlensäurezerlegung sistiert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß, wie die Arbeiten von BROWN und ESCOMBE (3) erwiesen haben, bei abgetrennten Blättern die Spaltöffnungen weiter offen sind, worauf man vielleicht den bemerkenswerten Umstand zurückführen kann, daß solche Blätter etwa um 45 % CO_2 mehr zerlegen als normale Blätter.

H. Einfluß von Wasserströmungen. Ein solcher wurde bei Wasserpflanzen bezüglich deren Assimilationsgröße durch DARWIN und PERTZ (4) gefunden. Elodea, Hottonia und Potamogeton schieden in bewegtem Wasser deutlich mehr Sauerstoff aus, als in ruhendem Wasser unter sonst gleichen Verhältnissen. Daß hierbei die vermehrte Diffusion der Kohlensäure eine Rolle spielt, ist wohl außer Frage. Doch sind die übrigen Faktoren, welche die Assimilationsförderung bedingen, wenn das umgebende Wasser in Bewegung verbleibt, noch näher zu bestimmen.

I. Einfluß von elektrischen Strömen. Zuerst hat POLLACCI (5) einen fördernden Einfluß von elektrischen Strömen auf die Chlorophyllfunktion behauptet, und zwar wurde diese Wirkung bei Gleichstrom stärker beobachtet als bei Anwendung von Wechselstrom. Diese Versuche wurden an den Blättern von Landpflanzen vorgenommen und der assimilatorische Effekt durch den Vergleich der im elektrisierten und nicht elektrisierten Zustande gebildeten Stärkemengen gemessen. Überschritt die Stromstärke ein gewisses Maß, so verwandelte sich der fördernde Effekt in eine Hemmung der Assimilationstätigkeit. Sehr auffallend ist die Angabe von POLLACCI, daß auch verdunkelte Pflanzen bei der Einwirkung elektrischer Ströme geeigneter Stromstärke mit Stärkebildung in den Blättern reagieren. Es ist fraglich, ob POLLACCIs Vermutung, daß die elektrische Energie in diesen Fällen die Lichtenergie ersetzt hätte, die richtige ist. Vielleicht fanden Verbrauchshemmungen, oder hydrolytische Zuckerabspaltungen aus anderen Substanzen unter dem Einflusse der Elektrisierung statt, welche zur reichlicheren Ablagerung von Stärke führten. Teilweise gleichzeitig mit POLLACCI stellte THOUVENIN (6) Versuche über die Beeinflussung der Assi-

---

1) BOUSSINGAULT, Agronomie, *4*, 303 (1868). — 2) SAPOSCHNIKOFF, Ber. Botan. Ges. (1890), p. 238; (1891), p. 298; (1893), p. 391; Botan. Zentr., *63*, 246 (1895). — 3) H. T. BROWN u. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 29 (1905). D. THODAY, Ebenda, *82*, 421 (1910). — 4) FR. DARWIN u. PERTZ, Proc. Cambridge Phil. Soc., *9* (1896). — 5) G. POLLACCI, Rend. Istit. Lombard. Sci. (2), *38* (1905); Atti Ist. Bot. Pavia (2), *13* (1907); Bull. Soc. Bot. Ital. (1905), p. 94; Ebenda (1908). — 6) THOUVENIN, Rev. gén. Bot., *8* (1896).

milation von Elodea durch elektrische Ströme an. Er kam gleichfalls zu dem Ergebnis, daß innerhalb gewisser Grenzen der Stromstärke, eine Vermehrung der Kohlensäurezerlegung bedingt wird. Tote und chloroformierte Pflanzen zeigten diese Vermehrung der Gasblasenausscheidung durch den elektrischen Strom nicht. Interessant ist die Beobachtung, die auch von KOLTONSKI (1) bestätigt worden ist, daß die fördernde Stromwirkung bedeutender ist, wenn man die Pflanze von der Basis zur Spitze durchströmt, als dann, wenn man die Stromrichtung von der Spitze zur Basis der Pflanze orientiert. Eine Erklärung dieses Verhaltens ist auch durch die letztgenannte Arbeit nicht geliefert worden, wie überhaupt dieses interessante Thema noch einer umfassenden Behandlung bedarf.

K. Einfluß des Lebensalters. Daß ganz jugendliche Blätter noch nicht in dem Maße Kohlensäure zerlegen, wie erwachsene Laubblätter, fiel bereits INGEN-HOUSZ auf und wurde in späterer Zeit wiederholt festgestellt. CORENWINDER sowie BOUSSINGAULT fanden den Gaswechsel jugendlicher Blätter bei der Assimilation weniger intensiv (2) und dasselbe ergab sich in Versuchen von KREUSLER (3). Mittels der Anwendung der Bacterienmethode konnte sich EWART (4) überzeugen, daß die CO_2-Zerlegung bei ganz jugendlichen Blättern wohl bald beginnt, doch muß ein gewisser Vorrat von Chlorophyll und eine gute Ausbildung der Chloroplastenstromata bereits vorhanden sein, ehe die Assimilation einsetzt. Blätter mittleren Alters assimilieren am kräftigsten. Nach CUBONI (5) verhält sich die Stärkebildung in Vitiszweigen, von den jüngsten Blättern nach abwärts aufeinanderfolgend, wie 4:5:6:8:9:10: 8:5:2:0. COMBES (6) wies nach, daß das Beleuchtungsoptimum für die verschiedenen Entwicklungsstadien der Blätter verschieden ist.

Blätter, die in herbstlicher Verfärbung begriffen sind, assimilieren nach den Untersuchungen von KREUSLER und EWART so lange, als sie noch nicht degenerierte Chlorophyllkörner haben. Nach KREUSLER soll sich bei alten Blättern der Abfall in der assimilatorischen Leistungsfähigkeit, besonders bei höheren Temperaturen, verraten. FRIEDEL (7) fand bei Spinatblättern Mitte Oktober die Assimilation nur etwa $^1/_{10}$ mal so intensiv wie Mitte Juni und Pelargonium zonale schied im November im Sonnenlicht nur etwa soviel Sauerstoff aus, daß eben der entgegengesetzte Atmungsgaswechsel kompensiert wurde. Ähnliche Verhältnisse herrschen auch bei reifenden Früchten. Daß Früchte, so lange sie grün sind, Kohlensäure wie die Laubblätter zersetzen, zeigte bereits SAUSSURE (8), der auch die irrige Ansicht von BÉRARD widerlegte, wonach die CO_2-Assimilation den fleischigen Früchten fehle.

L. Einfluß von Narkoticis und anderer chemischer Substanzen. Daß die Assimilation von Wasserpflanzen durch Chloroform gehemmt wird, hat zuerst CLAUDE BERNARD (9) angegeben und viele

---

1) A. KOLTOŃSKI, Beihefte bot. Zentr., *23*, I, 204 (1908). — 2) CORENWINDER, Mém. Soc. Lille (1867), p. 22; Ann. de Chim. et Phys. (5), *14*, 118 (1878). BOUSSINGAULT, Agronomie, *5*, 18 (1874). — 3) KREUSLER, Landw. Jahrb., *14*, 913 (1885). — 4) EWART, Journ. Linn. Soc., *31*, 452 (1896). — 5) CUBONI, Botan. Zentr., *22*, 47 (1885). E. GRIFFON, Compt. rend. (25. April 1905). — 6) R. COMBES, Ann. Sci. Nat. (9), *11*, 75 (1910). — 7) J. FRIEDEL, Compt. rend., *133*, 840 (1902). Über die Zusammensetzung und den N-Gehalt herbstlicher Blätter: R O. KOOPER, Jahrb. f. Landw., *39*, 167 (1910). — 8) SAUSSURE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *19*, 143 (1821). — 9) CLAUDE BERNARD, Leçons sur les phénom. de la vie (1878), p. 278.

spätere Untersuchungen (1) haben diese Resultate bestätigt. Für die Blätter von Landpflanzen haben die Versuche von BELLUCCI dasselbe gelehrt (2). Vielleicht mag bei manchen Wasserpflanzen die Wirkung nicht so rasch eintreten wie in anderen Fällen, wie man aus den Erfahrungen von FRANK SCHWARZ (3) schließen darf, ohne jedoch mit diesem Autor die Richtigkeit der von CLAUDE BERNARD beobachteten Hemmung in Zweifel zu ziehen. Sehr widerstandsfähige Objekte muß auch KNY (4) vor sich gehabt haben, der bei Spirogyra crassa noch nach 5stündiger Einwirkung von Chloroformwasser (1 Teil gesättigte Chloroformlösung auf das 5fache verdünnt) Sauerstoffausscheidung nachweisen konnte. Am vollständigsten sind die experimentellen Erfahrungen von A. IRVING, die sicher zeigen, daß schon sehr geringe Chloroformdosen bei Elodea die Sauerstoffausscheidung soweit hemmen, daß sich der Gaswechsel im Lichte von dem Atmungsgaswechsel nicht mehr unterscheidet (5). Diese Hemmung ist, sobald die Chloroformkonzentration nicht zu groß war, wieder rückgängig zu machen. Von einer Stimulierung der Assimilationstätigkeit durch sehr kleine Dosen von Narkoticis berichten die älteren Arbeiten nichts und TREBOUX fand gleichfalls, daß die Äthernarkose nur Hemmungen erzeugt. Hingegen gab KEGEL (6) an, daß bei Elodea bei Applizierung von 0,7 bis 0,4 % Chloroform eine Beschleunigung der Gasblasenausscheidung zeige. Dieses Ergebnis ist jedoch in den letzten Untersuchungen von IRVING nicht bestätigt worden. Bezüglich der Transpiration hat übrigens JUMELLE (7) eine Steigerung durch Ätherdampf im Licht behauptet, was einer Nachuntersuchung bedarf, da SCHNEIDER (8) diese Angabe nicht bestätigen konnte.

Assimilationshemmung durch andere Gifte ist vielfach sichergestellt. Als schädliche Stoffe fand JACOBI (9) Chinin, Antipyrin, Jod, Schilddrüse. Nach PANTANELLI scheint das Chinin sowohl das Chloroplastenstroma als den Chlorophyllfarbstoff schädlich zu beeinflussen. BOUSSINGAULT berichtete über Herabsetzung der Assimilation durch Terpentindämpfe (10). Quecksilberdampf vernichtet die Assimilation schnell. Schwefeldampf kann als Gegenmittel gegen diese Vergiftung betrachtet werden. Stimulation der Assimilationstätigkeit wurde von TREBOUX weder durch Metallsalze, $CuSO_4$ $ZnSO_4$ in sehr kleinen Dosen beobachtet, noch auch nach der Darreichung von Alkaloiden. Die Giftwirkung bestand immer nur in einer quantitativen Herabsetzung der Funktion. Bemerkenswert ist aber die beschleunigende Wirkung sehr verdünnter Säuren auf die CO_2-Assimilation, welche in den früheren Untersuchungen von WIELER und HARTLEB (11) und von EWART übersehen worden war und erst durch TREBOUX sichergestellt worden ist. Die untersuchten Säuren, inorganische und organische, übten diese Wirkung in einer Konzentration von 1 Mol auf 10000 Litern aus. Höhere Konzentrationen sind natürlich hemmend. Nach DETMERs Angaben hemmen Alkalien gleichfalls. Dies ist nicht ohne besonderes Interesse, nachdem die

---

1) BONNIER u. MANGIN, Ann. Sci. Nat. (7), *3*, 14 (1886). DETMER, Landw. Jahrb., *11*, 228. EWART, Journ. Linn. Soc., *31*, 408 (1896). TREBOUX, Flora (1903), p. 49. — 2) BELLUCCI, Just Jahresber. (1887), *I*, 149. — 3) FR. SCHWARZ, Untersuch. a. d. botan. Inst. Tübingen, *1*, 102 (1881). — 4) L. KNY, Ber. Botan. Ges., *15*, 401 (1897). — 5) A. IRVING, Ann. of Bot., *25*, 1077 (1911). — 6) W. KEGEL, Diss. (Göttingen 1905). — 7) JUMELLE, Compt. rend., *111*, 461 (1890). — 8) A. SCHNEIDER, Just Jahresber. (1892), *I*, 86. — 9) JACOBI, Flora (1899), p. 323. — 10) BOUSSINGAULT, Agronomie, *4*, 336 (1868). — 11) WIELER u. HARTLEB, Ber. Botan. Ges. (1900), p. 348.

Erfahrungen von MOLISCH (1) über die Fällung von Eisen- und Mangansalzlösungen durch Wasserpflanzen im Lichte unter Ausscheidung von Metallhydroxyd dafür sprechen, daß alkalische Produkte im Assimilationsvorgang gebildet werden. Vielleicht beruht die günstige Wirkung verdünnter Säuren vornehmlich auf der Neutralisation dieser Stoffwechselprodukte.

Schwache Formaldehydlösung, 0,001%, war in Versuchen von TREBOUX für Elodea zwar nicht schädlich, doch konnte bei Anwendung dieser Lösung weder im Dunkeln noch im Sonnenlicht Stärkebildung erreicht werden, so daß man auf diesem Wege die bekannte Theorie, wonach Formaldehyd ein Reduktionsprodukt der CO_2 im Assimilationsprozeß sei, nicht stützen konnte. Hingegen beobachtete GRAFE (2), daß gasförmiger Formaldehyd im Licht das Gedeihen von Pflanzen merklich förderte, was bei Dunkelpflanzen nicht der Fall war. Geringe Mengen von äpfelsauren, oxalsauren und weinsauren Salzen sollen nach PURIEWITSCH (3) die Assimilationstätigkeit von Wasserpflanzen durch CO_2-Abspaltung begünstigen. Doch konnte TREBOUX bei Elodea durch 0,2% Kaliumtartrat solche Effekte nicht erzielen.

Als Gift für die Assimilation führt sodann WEYL (4) 1% Phenol an. 0,25% Phenol hebt aber die Assimilation noch nicht auf. Hemmung erzielt man sodann durch kalt gesättigte Salicylsäure, Strychnin und Na_2CO_3 0,25%. MARCACCI (5) berichtete über die Hemmung der Chlorophyllbildung bei Lemna durch Chinin, Morphin und Strychninsalze.

Praktisches Interesse besitzt die Wirkung der Kupfervitriol-Kalkbrühe auf die Pflanzenblätter, die sich in einem verstärkten Wachstum der Blätter und in einer dunkler grünen Färbung kundgibt (6). Daß sich hierdurch indirekt eine Vermehrung der assimilatorischen Leistung ergeben kann, ist wohl möglich. Eine direkte Vermehrung der Assimilationsenergie bei gekupferten Pflanzen stellt KIRCHNER (7) in Abrede und will den Mehrertrag bei gekupferten Kartoffelpflanzen durch eine Verlängerung der Lebensdauer verständlich machen.

Die Versuche mit Radiumbestrahlung von assimilierenden Pflanzen haben bisher keine entschiedenen Ergebnisse nach der einen oder der anderen Richtung zur Folge gehabt (8).

§ 4.

Die Chloroplasten als Assimilationsorgane.

SENEBIER zeigte zuerst, daß nicht die Epidermis Sitz der grünen Farbe der Blätter ist, sondern das innere Blattgewebe; er wußte auch, daß dieses Gewebe nur dann grün ist, wenn sich das Blatt am Lichte ausgebildet hat. Seither nannte man die Ursache der Grünfärbung „grüne Materie". CANDOLLE bezeichnete sie als „Viridine", DESVAUX als „Chloronit". Das Mikroskop zeigte bereits den älteren Forschern eine körnige Verteilung des Farbstoffes in den Zellen und man sprach infolgedessen von „grünem Farbmehl", chromule verte, und hielt zunächst

1) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, I (1910). Frühere Angaben bei KLEBS und HASSAK, Untersuch. a. d. Bot. Inst. Tübingen II (1887). — 2) V. GRAFE, Ber. Botan. Ges., *27*, 431 (1909); *29*, 19 (1911); Biochem. Ztsch., *32*, 114 (1911). — 3) PURIEWITSCH, Botan. Zentr., *58*, 368 (1894). — 4) TH. WEYL, Sitz.ber. Phys. med. Soc. (Erlangen 1881). — 5) A. MARCACCI, Just Jahresber. (1895), *I*, 310. — 6) RUMM, Ber. Botan. Ges., *11*, 79 (1893). FRANK u. KRÜGER, Ebenda, *12*, 8 (1894). BERLESE u. SOSTEGNI, Just Jahresber. (1895), *I*, 292. TSCHIRCH, Ebenda, p. 294. BAIN, Naturwiss. Rdsch. (1903), p. 23. GRIFFON, Ann. Sci. Nat. (8), *10*, 1 (1899). — 7) O. KIRCHNER, Ztsch. Pflanzenkrankh., *18*, 66 (1908). — 8) A. HÉBERT u. KLING, Compt. rend., *149*, 230 (1909).

diese Körnchen für eine Farbstoffablagerung in Form eines körnigen Niederschlages. MEYEN (1) wußte aber bereits, daß diese „gefärbten Zellensaftkügelchen“ eine ungefärbte Masse zur Grundlage haben und letztere vom Farbstoffe nur durchdrungen ist. Nach Behandlung mit Alkohol oder Äther bleiben die ungefärbten Kügelchen, die man später als Stromata der Chloroplasten bezeichnete, ohne Formänderung zurück. MEYEN fand die Stromata in kaltem wie in kochendem Wasser unlöslich, er ließ ihre chemische Natur im übrigen in suspenso. Die Genesis der vom Stroma eingeschlossenen Stärkekörner verstand MEYEN noch nicht. MULDER (2) nahm an, daß die Chlorophyllkörner immer aus Amylum hervorgehen, indem sie sich in das mit dem grünen Farbstoff verbundene Wachs verwandeln. Die richtigen Ansichten auf diesem Gebiete begründete erst MOHL. Eine im ganzen nicht unzutreffende Anschauungsweise über die Struktur der Chloroplasten sehen wir aber auch bereits durch TREVIRANUS (3) 1814 vertreten, welche die Chlorophyllkörner als Eiweißkügelchen erklärt, denen die grüne Materie beigemischt ist.

Die Rolle der Stärkeeinschlüsse als Assimilationsprodukte der Chloroplasten hat, auf den Feststellungen von MOHL, GRIS und NÄGELI fußend, bekanntlich SACHS in klarer erschöpfender Weise dargestellt. Auch wurde durch J. SACHS (4) die Entwicklung der Chloroplasten bei der Keimung und die Ausbildung des grünen Farbstoffes in ihnen richtig beobachtet. In der Darstellung von HOFMEISTER (5) aus dem Jahre 1867 vermissen wir überhaupt wenig der bis heute bekannten Tatsachen bezüglich des Baues der Chloroplasten. In der Folge spielte die Auffassung der Chloroplasten als lakunär gebaute Gebilde, welche aus einem schwammförmig porösen Gerüst von farbloser Beschaffenheit und grünen ölartigen Grana diesem Gerüst eingelagert, bestehen, eine große Rolle. Diese besonders von A. MEYER (6) ausgebaute Auffassung stützt sich besonders auf das öfters deutlich granulierte Aussehen der Chloroplasten von Orchideen (Scheinknollen von Acanthephippium silhetense), dürfte aber für viele andere Fälle kaum durch Tatsachen hinreichend belegt werden. Bei der Chloroplastenuntersuchung hat man zu beachten, daß auch in unverletzten Zellen der Schnitte sich nicht selten rasch eintretende Zerstörungen der Chloroplastenstruktur einstellen. Sicher intakte Chloroplasten zeigen hingegen körnige Strukturen nach den Beobachtungen von E. LIEBALDT (7) im hiesigen Institut nur dann, wenn sie zahlreiche kleine Stärkeeinschlüsse oder Öltröpfchen als Assimilationsreserven führen. Der grüne fettartige Anteil aber ist in kolloidaler Lösung in den voraussichtlich eiweißartigen Hydrokolloiden, die man als „Stromata“ bezeichnete, verteilt. Erst dann, wenn sich Quellungsprozesse einstellen, findet eine Sonderung der Lipokolloide in Form von Tröpfchen statt, die dann zu größeren Tropfen zusammenfließen. Die Konsistenz der Chloroplasten dürfte aber nach den Untersuchungen von KÜSTER und E. LIEBALDT bedeutende Verschiedenheiten darbieten, und es scheinen manche Chromato-

---

1) MEYEN, System d. Pflanzenphysiol., *I*, 201 (1837). — 2) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 294. — 3) TREVIRANUS, Biologie, *IV*, 95 (1814). — 4) J. SACHS, Botan. Ztg. (1862), p. 365; (1864), p. 289. — 5) HOFMEISTER, Pflanzenzelle (1867), p. 362. — 6) A. MEYER, Das Chlorophyllkorn (1883); Botan. Ztg. (1883), p. 489. TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884), p. 12. SCHMITZ, Jahrb. wiss. Botan., *15* (1884). SCHIMPER, Ebenda, *16* (1885). PRINGSHEIM, Ebenda, *12*, 288 (1881). CHMIELEWSKY, Botan. Zentr., *31*, 57 (1887). STOKES, Bull. Torr. Botan. Cl., *21*, 396 (1894). CHODAT, Beihefte bot. Zentr., *I*, 417 (1891). — 7) E. LIEBALDT, Ztsch. Botan., *5*, 65 (1913). Vgl. auch ROTHERT, Bull. Acad. Cracov. (März 1911).

phoren, wie jene der Orchideen und Florideen, praktisch mehr als flüssige Inhaltskörper der Zelle als wie als feste Gebilde gelten zu können (**1**). Die Meinung von PRIESTLEY und IRVING (**2**), wonach das Chloroplastenpigment nur in den äußeren Anteilen der Chloroplasten lokalisiert ist, wurde wahrscheinlich durch bläschenartige Quellungszustände, die man häufig sieht, erzeugt. Auch BILLINGS (**3**), der für Tillandsia usneoides sehr kleine bacterienförmige Chloroplasten angab, hat sich durch Quellungszerfallserscheinungen täuschen lassen. Die intakten Chloroplasten von Tillandsia weichen nicht von den sonstigen Befunden ab. Von einem Grenzhäutchen ist in der Regel bei Chloroplasten nicht viel zu sehen. Am deutlichsten tritt eine Grenzschicht nach HABERLANDT (**4**) bei den Chlorophyllkörnern von Selaginella hervor.

Auf die sonstigen Fragen bezüglich der Struktur und Bildung der Chloroplasten einzugehen, liegt hier kein Grund vor, da sich Beziehungen zur chemischen Leistung daraus bisher noch nicht ergeben haben. Es darf als bekannt vorausgesetzt werden, daß die Chloroplasten in den meisten Fällen linsenförmig abgeplattete rundliche Formen darstellen, deren Flanken keinen Unterschied aufweisen. Nur für Chromatophoren von Bryopsis wird eine Differenzierung von Innen- und Außenseite angegeben (**5**). Die feineren Details der Amylumbildung in den Chloroplasten wäre noch eingehender Untersuchung bedürftig, da Unterschiede in der Lokalisation vorkommen und speziell bei Algen schalenförmige Entstehung an der Außenseite beobachtet ist (**6**), was anderwärts nicht vorkommt. Der wenig geklärte phototaktische Bewegungsmechanismus wird wohl durch experimentalphysiologische Untersuchungen, besonders in Hinblick auf die Quellungswirkungen von Salzen noch besser zu zergliedern sein (**7**).

Die Vermehrung des Chlorophyllgehaltes während der normalen Ausbildung von Blättern geht, soweit bekannt, stets mit Vermehrung der Chloroplastenzahl Hand in Hand. So ist es bei immergrünen Blättern im Laufe ihrer fortgesetzten Entwicklung (**8**), wo sich diese Zunahme am stärksten im März, von da abnehmend bis zum Mai äußert. Die Entstehungsgeschichte der Chloroplasten, welche durch die SCHIMPERsche Lehre, daß sich die Chlorophyllkörner so wie der Zellkern stets durch Teilung vermehren (**9**), bis in die neueste Zeit einen anscheinend festen Punkt erreicht zu haben schien, ist durch die Entdeckung der in fast allen Pflanzenzellen nachgewiesenen Chondriosomen und Chondriomiten (**10**) in ein gewisses Schwanken geraten.

---

1) E. KÜSTER, Ber. Botan. Ges., *29*, 362 (1911). — **2**) J. H. PRIESTLEY u. A. IRVING, Ann. of Bot., *21*, 408 (1907). — **3**) F. H. BILLINGS, Botan. Gaz., *38*, 99 (1904). — **4**) G. HABERLANDT, Ber. Botan. Ges., *23*, 441 (1905). — **5**) A. FAMINCYN, Ebenda, *30*, 431 (1912). — **6**) Cryptomonaden: DANGEARD, Bull. Soc. Bot., *58*, 449 (1911). Florideen: KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 174 (1913). — **7**) Chloroplastenbewegung: G. SENN, Die Gestalts- u. Lageveränderung d. Pflanzenchromatophoren (Leipzig 1908); Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Winterthur (1904), p. 244; Verh. Naturf. Ges. (1906), *2*, I, 278. E. KÜSTER, Ber. Botan. Ges., *23*, 254 (1905); Ebenda, *24*, 255 (1906). LINSBAUER, Verh. Naturf. Ges. (1908), *2*, I, 193; Wien. Akad., *118*, I, 137 (1909). KNOLL, Ebenda, *117*, I, 1227 (1909). E. STAHL, Zur Biologie d. Chlorophylls (Jena 1909). Temperaturwirkung: BORODIN, Botan. Ztg., *67*, II, 274 (1909). Kinoplasmat. Verbindungen: LIDFORSS, Lunds Univ. Arsskrift, N. F., II, *4*, Nr. 1 (1908). — **8**) VOUK, Sitz.ber. Wien. Ak., *117*, I, 1337 (1908). C. STEIN, Österr. bot. Ztsch., *59*, 231 (1909). — **9**) SCHIMPER, Botan. Ztg. (1883), p. 105. — **10**) Literatur: GUILLIERMOND, Compt. rend., *153*, 290, 1492 (1911); *154*, 286, 888 (1912); Soc. Biol., *72*, 86, 276, 459; *73*, 7, 110 (1912). PENSA, Anatom. Anzeig., *37*, 325 (1910); *39*, 520 (1911); Arch. f. Zellforsch., *8*, 612 (1912). G. LEWITSKY, Ber. Botan. Ges., *28*, 538 (1910); *29*, 685, 697 (1911). E. W. SCHMIDT, Progress. rei botan., *4*, 163 (1912); Ztsch. f. Botan., *4*, 707 (1912).

Wenn man mit GUILLIERMOND, LEWITSKY und anderen Forschern annimmt, daß sich alle Chromatophoren aus den kleinen gestreckten bis fadenförmigen Chondriosomen herausbilden, so bleibt es, wie RUDOLPH mit Recht hervorgehoben hat (1), noch unerklärt, wieso es kommt, daß in der entwickelten Zelle normale teilungsfähige Chloroplasten mit typischen Chondriosomen, aus denen nun gewiß keine Chloroplasten mehr entstehen, zusammen vorkommen. Die Lösung dieser Frage wird wohl auch die noch näherer Untersuchung bedürftige Angelegenheit des Dimorphismus der Chloroplasten (2) fördern.

Das Zusammenscharen der Chloroplasten in geschädigten Zellen hat E. LIEBALDT näher studiert. Es handelt sich bei dieser als Agglutination zu bezeichnenden Erscheinung offenbar um Quellungserscheinungen unter Klebrigwerden der äußeren Schichten. DARWINS Beobachtungen über die Wirkung sehr verdünnten Ammoniumcarbonates auf die Chloroplasten von Dionaea gehören wohl ebenfalls hierher (3). Kontraktion der Chloroplasten von Spirogyra rief DE VRIES durch Plasmolyse hervor (4). Pathologische Veränderungen von Chloroplasten sind früher oftmals fälschlich als Teilungsbilder gedeutet worden (5).

Die Frage, ob die Chloroplasten für sich allein die Träger der Kohlensäurezerlegung in der Zelle darstellen, ist besonders durch die schönen Versuche ENGELMANNS einer Lösung zugeführt worden. Die Bacterienmethode erlaubt mit Bestimmtheit festzustellen, daß in der Spirogyrazelle das Chlorophyllband das einzige Organ ist, welches im Lichte Sauerstoff ausscheidet, weil sich die Bacterien nur an jenen Stellen der Zellperipherie ansammeln, welchen das Chlorophyllband direkt anliegt. Auch hat ENGELMANN (6) zuerst angegeben, daß einzelne völlig isolierte Chloroplasten unter geeigneten Bedingungen noch einige Zeit fortfahren können im Lichte Sauerstoff auszuscheiden. Diese Beobachtungen wurden sowohl von HABERLANDT als auch von EWART bestätigt (7). Demgegenüber hat KNY (8) die Vermutung ausgesprochen, daß auch in den Versuchen mit isolierten Chloroplasten die Mitwirkung des diesen anhaftenden Cytoplasmas mit in Betracht komme. Jedenfalls ist es aber sicher, daß das intakte Cytoplasma zur Assimilation der Chloroplasten nicht nötig ist.

Die früher diskutierte Frage, welche Rolle Farbstoff und Stroma der Chloroplasten beim Assimilationsprozeß spielen und ob einer dieser Anteile entbehrlich sei, muß jetzt wohl durch andere Fragestellungen ersetzt werden. Es ist wohl sicher, daß sowohl die kolloidal gelösten Chloroplastenpigmente (und etwa vorhandene nicht farbstoffartige Lipokolloide) als auch die als Stroma bezeichneten eiweißartigen Hydrokolloide der Chloroplasten unentbehrlich sind, weil nur ihr ungestörtes Gefüge das funktionstüchtige Chlorophyllkorn ausmachen kann. Die Tatsache, daß albinotische, nicht grüne Chromatophoren unwirksam sind, würde an sich wenig beweisen, da hier überhaupt abnorme Verhältnisse

---

1) K. RUDOLPH, Ber. Botan. Ges., *30*, 605 (1912). Vgl. auch A. MEYER, Ebenda, *29*, 158 (1911). — 2) Hierzu: J. D'ARBAUMONT, Ann. Sci. Nat. (9), *14*, 197 (1909). MATTEI, Malpighia, *23*, 380 (1909). GEREMICCA, Bull. Soc. bot. ital. (1912), p. 98. GIOVANNOZZI, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *19*, 39 (1912). — 3) CH. DARWIN, Journ. Linn. Soc., *19*, 262 (1882). — 4) DE VRIES, Ber. Botan. Ges., *7*, 19 (1889). — 5) Vgl. KÜSTER, Ztsch. allgem. Physiol., *4*, 240 (1904). — 6) TH. ENGELMANN, Botan. Ztg. (1881), p. 446. — 7) HABERLANDT, Lage des Zellkerns (1887), p. 118. EWART, Journ. Linn. Soc., *31*, Nr. 217 (1896). — 8) KNY, Ber. Botan. Ges., *15*, 388 (1897); Botan. Zentr., *73* (1898).

vorliegen. Die von ENGELMANN (1) angegebenen Fälle, in denen anscheinend ganz chlorophyllfreie gelbe Chromatophoren Sauerstoffausscheidung im Lichte zeigten, sind nicht vom Verdachte frei, daß auch hier assimilatorisch tätige fluorescierende Pigmente vorhanden waren. Wenn TAMMES, JOSOPAIT und KOHL (2) angaben, daß etiolierte Chloroplasten assimilatorisch wirksam waren, so ist zu bemerken, daß sich sofort bei Beginn der Belichtung Chlorophyllbildung einstellt; so daß nach wenigen Augenblicken der Assimilationsvorgang einsetzen kann. Von Interesse wäre es, wirklich inaktive und dabei chlorophyllführende Chloroplasten genauer kennen zu lernen, die nach FRIEDEL (3) bei Ornithogalum arabicum im Fruchtknoten tatsächlich vorkommen sollen. Auch könnte die vergleichende Prüfung der Assimilationsstätigkeit bei den Chromatophoren in reifenden Früchten, während der zunehmenden Verarmung an Chlorophyll und Anreicherung an Carotin in dieser Richtung vielleicht etwas lehren (4). Chlorophyllarme und an Lipochromen reiche Chromatophoren sind nach ROTHERT übrigens auch in Laubblättern sehr verbreitet und man kann an ihnen feststellen, daß die gelben und orangefarbenen Pigmente hier deutlich als Grana in die Chromatophorensubstanz eingeschlossen sind (5). Voraussichtlich werden sich hier überall Unterschiede in der Chloroplastenaktivität mit dem Chlorophyllgehalt ergeben und es besteht die begründete Vermutung, daß eine Verarmung des Assimilationsgewebes an Stickstoff, vielleicht auch an Magnesium, diese Verfärbungen und Inaktivierung hervorzurufen pflegt. So kann man nach STAHL (6) bei Laubblättern das herbstliche Vergilben hemmen, wenn die Ableitung der Stoffe durch Durchschneiden der Leitungsbahnen verhindert wird und nach den Untersuchungen von TODLER an reifenden Früchten wird dort wesentlich derselbe Vorgang mitspielen. Auch bei den Winterfärbungen, wie sie an Coniferen häufig vorkommen und in bezug auf die auftretenden Lipochrome durch TSWETT (7) untersucht sind, mag eine Verarmung der Blätter an Stickstoff während der winterlichen Vegetationsruhe beteiligt sein. Zu bemerken ist aber, daß auch der entgegengesetzte Fall realisiert sein kann, wo chlorophyllarme Gewebe stickstoffreicher sind als chlorophyllhaltige Nachbargewebe. So soll es nach MOLLIARD (8) bei panaschierten Blättern und bei Gallen sein, wo man mit dem genannten Forscher wohl einen Vergleich mit heterotroph ernährten Pflanzen ziehen kann und anderweitige Ursachen der Hemmung der Chlorophyllbildung, wie reichliche Zuckergegenwart, vermuten darf.

Wiederholt, zuerst von REGNARD (9), später wieder von USHER und PRIESTLEY (10), ist behauptet worden, daß dem von den Chloroplasten abgetrennten Pigment noch immer die Eigenschaft der Kohlensäurezerlegung zukommen soll. Diese Angaben sind aber stets wieder

---

1) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1887), p. 418. — 2) TAMMES, Flora (1900), p. 205. A. JOSOPAIT, Diss. (Basel 1900). KOHL, Untersuch. üb. d. Karotin (1902), p. 136; Ber. Botan. Ges. (1906), p. 228. — 3) J. FRIEDEL, Compt. rend., *142*, 1092 (1906). — 4) Vgl. TOBLER, Ber. Botan. Ges., *28*, 496 (1910). — 5) ROTHERT, Bull. Ac. Cracovie (März 1911). MOLISCH, Ber. Botan. Ges. (1902), p. 442. — 6) E. STAHL, Ber. Botan. Ges., *25*, 530 (1907). Biologie d. Chlorophylls (Jena 1909). Auch TSWETT, Ber. Botan. Ges., *26 a*, 88 u. 94 (1908). — 7) TSWETT, Compt. rend., *152*, 788 (1911). — 8) MOLLIARD, Compt. rend., *152*, 274 (1911): Bull. Soc. Bot., *59*, 341 (1912). — 9) REGNARD, Comp. rend. *102*, 264 (1886); *101*, 1293 (1885). — 10) USHER u. PRIESTLEY, Proceed. Roy. Soc., *78*, B, 318 (1906).

in den Nachuntersuchungen unbestätigt geblieben (1) und wir werden noch weiter unten darzulegen haben, daß der Chlorophyllfarbstoff nicht gut die ganze chemische Leistung des Assimilationsprozesses ausführen kann, so daß man den übrigen Anteilen des Chlorophyllkorns ihre wesentliche Rolle hierbei nicht absprechen darf.

Anschließend sei noch einiger wichtiger Färbungsanomalien der Chloroplasten, größtenteils pathologischer Natur, Erwähnung getan.

Die Panaschüre oder Weißfleckigkeit von Blättern ist eine offenbar aus sehr verschiedenen Ursachen, besonders an kultivierten Pflanzen auftretende Erscheinung, die manchmal, wie SORAUER (2) feststellte, durch gewisse Eingriffe erzielbar ist, oder wie die Erfahrungen an einer Kohlvarietät zeigten, die bei Warmhaustemperatur grüne, bei Kalthauskultur aber albicante Blätter hervorbringt, durch bestimmte Kulturbedingungen auslösbar ist (3). Die Färbung der hellen Flecken der Blätter ist je nach dem Gehalte an Chlorophyll bleichgrün, gelb oder bei völliger Abwesenheit der Pigmente rein weiß. Die nicht grünen Blattstellen haben geringere Dicke, ihr Palisadenparenchym ist schwächer oder gar nicht entwickelt, die Chloroplasten sind scharf begrenzt, ungefärbt und dazu befähigt, im Dunkeln Stärke zu bilden, oder sie sind im extremen Fall in körnige Massen zerfallen (4). Die albinotischen Zellen haben reichlichen Oxydasengehalt und höhere plasmolytische Werte. Die erblichen Formen der Panaschüre sind nach den umfassenden Untersuchungen von E. BAUR (5) schöne Belege für die Erblichkeit von Chromatophorenmerkmalen und mithin für die selbständige Existenz der Chloroplasten innerhalb der Zelle. Schließlich ist noch eine interessante Form der Panaschüre in der infektiösen Panaschierung bekannt, welche von LINDEMUTH an gefleckten Abutilonformen entdeckt und von BAUR (6) näher in ihren Eigentümlichkeiten studiert worden ist. Diese Form ist nicht durch Samen vererbbar, wohl aber durch Pfropfung, so daß auch in dem gesunden Anteile der Pfropfunterlage alle nunmehr sich entwickelnden Blätter weißfleckig sind. Jedoch sind nicht alle Formen von Abutilon infizierbar, sondern es kommt auch Immunität gegen die Panaschüre-Infektion vor. Bei Evonymus japonica wurde eine analoge infektiöse Panaschüre gefunden. Da Mikroben in den infizierten Organen bisher nicht vorgefunden worden sind, so hat man die Ansicht aufgestellt, daß es sich um ein eigentümliches Virus handle, welches an Quantität in dem infizierten Organismus zunimmt. Die Mosaik-Krankheit von Nicotiana scheint nach den Erfahrungen von HUNGER ein ähnlicher Krankheitsprozeß zu sein (7). Panaschüre ist nicht nur bei Laubblättern, sondern auch bei Früchten (Vitis) beobachtet worden (8). Die Bildung albicanter Blätter der Zuckerrübe

---

1) JODIN, Compt. rend., *102*, 767 (1886). BEIJERINCK, Botan. Ztg. (1890), p. 742. PRINGSHEIM, Ber. Botan. Ges., *4*, (86) (1886). KNY, Ebenda, *15*, 388 (1897). — 2) SORAUER, Forsch. Agrik.physik, *10* (1887). — 3) MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *19*, 32 (1901). — 4) Anatomisches: RODRIGUE, Les feuilles panachées (Genève 1900). PANTANELLI, Malpighia, *18*, 97 (1904); *19*, 44 (1905); Ztsch. f. Pflanzenkrankh., *15*, I (1905). TIMPE, Diss. Göttingen; Zentr. Bakt. II, *9*, 568 (1902). ZIMMERMANN, Ber. Botan. Ges., *8*, 95 (1890); Beitr. z. Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle, *II* (1891). G. KRÄNZLIN, Ztsch. f. Pflanzenkrankh., *18*, 193 (1908). — 5) E. BAUR, Ztsch. indukt. Abstammungslehre, *1*, 330 (1909); *4*, 81 (1910). — 6) LINDEMUTH, Landw. Jahrb. (1907). E. BAUR, Ber. Botan. Ges., *22*, 453 (1904); Sitz.ber. Berlin. Ak. (1906), p. 11; Ber. Botan. Ges., *24*, 416 (1906); *26a*, 711 (1908). — 7) F. W. T. HUNGER, Ber. Botan. Ges., *23*, 415 (1905). — 8) R. CHODAT, Bull. Soc. Bot. Genève (2), *I* (1909).

hat FALLADA (1) mit Kalkarmut und verminderter Ausbildung des Zellhautgerüstes in Verbindung gebracht.

Als Chlorose bezeichnete man das völlige Ausbleichen von Blättern, wie es typisch bei Mangel an Eisen eintritt und in seiner Ätiologie zuerst richtig durch GRIS (2) erkannt worden ist. Auf Darreichung von Eisensalz tritt rasch Wiederergrünen der Pflanzen ein. Von späteren Forschern hat besonders SACHS (3) ein klares Licht auf diese Erkrankung geworfen. Die Einwände, welche MACCHIATI (4) gegen die ausschlaggebende Bedeutung des Eisens bei diesem Prozeß erhoben hat, sind nicht berechtigt. Zink vermag, wie DEMENTIEW (5) bestätigt hat, die Chlorose nicht zu heilen, ebensowenig Mangan. Nach LAURENT (6) zeigen die Chloroplasten chlorotischer Blätter Veränderungen, die man als fettige Degeneration bezeichnen kann.

Äußerlich der Chlorose vollkommen gleichende und bis jetzt von derselben nicht unterscheidbare Erkrankungen treten, wie man weiß, auch bei Mangel an Phosphorsäure unter Umständen ein, worüber O. LOEW (7) Mitteilung gemacht hat. Ferner reagiert nach MAZÉ (8) Mais auf Mangel an Schwefelverbindungen in derselben Weise wie auf Eisenmangel und man kann die bleiche Farbe durch Darreichung von Sulfat binnen wenigen Tagen wieder zum Verschwinden bringen. Ausbleiben oder Schwächung der Chlorophyllbildung durch Mangel an Magnesium hat MAMELI (9) angegeben. Die sogenannte Chlorose der Reben endlich tritt vor allem auf sehr kalkreichem Boden auf, und ist in ihrem Zustandekommen noch nicht völlig aufgeklärt (10).

Die Angabe von C. KRAUS (11), daß Methylalkohol auch im Dunkeln das Ergrünen der Chloroplasten herbeiführen könne, ist bisher unbestätigt geblieben.

§ 5.

Die Pigmente der Chloroplasten.

Allgemeine und historische Bemerkungen. Daß sich aus Blättern durch Ausziehen mit Alkohol oder Öl eine grüngefärbte Lösung bereiten läßt, war schon NEHEMIAH GREW (12) bekannt und vielleicht bereits auch früheren Autoren. Die Chemiker des 18. Jahrhunderts gaben über das „grüne Satzmehl" oder „fécule" der Pflanzen gelegentliche Untersuchungen. ROUELLE (13) beschrieb 1770 eine Bereitungsweise der grünfärbenden Substanz der Gewächse; er extrahierte den Farbstoff mit Alkohol, hielt das Pigment aber für verwandt mit dem Kleber des Getreidemehles. MEYER gab an, in dem grünen harzigen Anteil der Pflanzenblätter Phosphorsäure gefunden zu haben (14), FOURCROY berichtet (15), daß BERTHOLLET im grünen Satzmehl Stickstoff nach-

---

1) O. FALLADA, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerindustr., *36*, 621 (1907). — 2) E. GRIS, Compt. rend., *23*, 53 (1846); *25*, 276 (1847). — 3) SACHS, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 433 (1888). DUFOUR, Just Jahresber. (1893), *I*, 291. — 4) MACCHIATI, Ebenda (1883), *I*, 42. — 5) DEMENTIEW, Ebenda (1876), *II*, 925. — 6) LAURENT, Botan. Zentr., *90*, 408 (1902). — 7) O. LOEW, Ebenda, *48*, 371 (1891). — 8) P. MAZÉ, Compt. rend., *153*, 902 (1911). — 9) E. MAMELI, Atti Soc. Ital. Progr. Sci., *5*, 793 (1912). — 10) E. MOLZ, Zentr. Bakt. II, *19*, 461 (1907). P. MAZÉ, RUOT u. LEMOIGNE, Compt. rend., *155*, 435 (1912). — 11) C. KRAUS, Landw. Versuchsstat., *20*, 415 (1877). — 12) NEH. GREW, Anatomy of Plants (1682), p. 273. — 13) ROUELLE, Journ. de Méd., *36*, 256 (1771). Nach MORREN (Dissert. sur les feuilles vert. et col. [1858], p. 59) haben die beiden ROUELLE die Löslichkeit des Chlorophyllfarbstoffes in Alkohol entdeckt; doch ist dies unzutreffend, da diese Entdeckung schon in die frühere Zeit der Jatrochemie fällt. — 14) MEYER, Crells Ann. (1784), *I*, 521. — 15) FOURCROY, Ann. de Chim., *3*, 252 (1790).

gewiesen habe. TINGRY nahm eine wachsartige Substanz im grünen Blattfarbstoff an. Nach SENEBIER (1) ist das Pigment zu den rein harzartigen Stoffen zu rechnen. Der letztgenannte Forscher entdeckte, daß Luft und Licht den Farbstoff in weingeistiger Lösung zersetzen, BERTHOLLET (2) fand die ausbleichende Wirkung von Chlor auf das Blattgrün. Für ihn war der Blätterfarbstoff die Muttersubstanz der Holz- und Rindenfarbstoffe. Weitere Untersuchungen gaben PROUST und VAUQUELIN (3). SCHRADER (4) verglich den Farbstoff aus den Blättern von Kohl und Schierling.

PELLETIER und CAVENTOU (5) schlugen 1817 vor, den Blätterfarbstoff als Chlorophyll zu bezeichnen und waren damals noch ohne Kenntnis der Tatsache, daß es sich dabei um eine Mischung verschiedener grüner und gelber Farbstoffe handle. Späterhin wurde jedoch von ihnen die zusammengesetzte Natur des Blätterextraktes erkannt (6). Es ist aber doch nicht genügend begründet, wenn neuere Autoren, z. B. TSWETT, den Namen Chlorophyll auf das Farbstoffgemisch allein angewendet wissen wollen und für die grünen darin enthaltenen Pigmente die Benennung Chlorophyllin wählen. BERZELIUS (7) gewann beim Behandeln des Blätterextraktes mit Alkali zuerst jenes wasserlösliche schön grüne Chlorophyllderivat, welches von TSCHIRCH als Alkachlorophyll, von WILLSTÄTTER als Chlorophyllin bezeichnet worden ist. MULDER gab dem Chlorophyll die Formel $C_{18}H_{18}N_2O_8$; er schied das reine Blattgrün aus der salzsauren Lösung mit Calciumcarbonat ab (8). Seine Vorstellungen waren in physiologischer Hinsicht vielfach unzutreffend. BREWSTER (9) war der Entdecker der Fluorescenz und des Absorptionsspektrums von Chlorophyllösungen (1834) und er gab eine ganz richtige Abbildung des Chlorophyllspektrums. Den späteren Arbeiten von STOKES (10) verdankt man eine Reihe weiterer wichtiger Aufschlüsse auf diesem Gebiete. Andere Forscher, wie MOROT, PFAUNDLER (11), analysierten den Farbstoff von neuem. Der letztgenannte Forscher teilte die Ansicht von VERDEIL, daß das Chlorophyll eisenhaltig sei. Übrigens wurde vielfach, so von GRIS und HOFMEISTER (12), auf Grund der Erfahrungen über die Bleichsucht der Blätter durch Eisenmangel, das Eisen als wichtiger Bestandteil des Chlorophyllfarbstoffes angesehen.

FRÉMY (13) zeigte 1860 zuerst, daß beim Schütteln des alkoholischen Blätterextraktes mit Äther und Salzsäure ein grünblauer Farbstoff („Phyllocyanine") und ein gelbes Pigment („Phylloxanthine") abtrennbar sind Es blieb aber unbestimmt, ob beide Pigmente im Rohextrakt präexistieren, oder ob dieselben bei der Säurebehandlung gebildet werden. TIMIRIAZEFF (14) hob jedoch bereits hervor, daß es sich hierbei um Spaltungsvorgänge handeln müsse. Eine wirklich einwandfreie Trennung von

1) SENEBIER, Physiol. végét., *II*, 444 (1800); Mém. Phys. Chim., *III* (1782). — 2) BERTHOLLET, Ann. de Chim., *6*, 218 (1790). — 3) PROUST, Gilberts Ann., *15*, 278 (1803). VAUQUELIN, Ann. de Chim., *83*, 42 (1812). — 4) SCHRADER, Schweigg. Journ., *5*, 24 (1812). — 5) PELLETIER u. CAVENTOU, Journ. de Pharm., *3*, 486; Ann. de Chim. et Phys. (2), *9*, 194 (1818). — 6) Dieselben, Ebenda (2), *51*, 182 (1832). — 7) BERZELIUS, Jahresber., *18*, 381 (1839). — 8) MULDER, Ebenda, *24*, 502 (1845); Physiol. Chem. (1804), p. 272; Journ. prakt. Chem., *33*, 478 (1844). MOLESCHOTT, Physiol. d. Stoffwechsels (1851), p. 319. — 9) BREWSTER, Transact. Roy. Soc. Edinborough, *12*, 538 (1834). — 10) STOKES, Pogg. Ann., Erg.-Bd. *4*, 217 (1852). — 11) MOROT, Ann. Sci. Nat. (3), *13*, 231 (1849). PFAUNDLER, Lieb. Ann., *112*, 37 (1860). — 12) GRIS, Ann. Sci. Nat. (4), *7*, 201. HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 375. — 13) FRÉMY, Compt. rend., *50*, 405 (1860); *61*, 180 (1865); Ann. Sci. Nat. (4), *13*, 45 (1860). — 14) TIMIRIAZEFF, Botan. Ztg. (1869), p. 884.

nebeneinander im Blätterextrakte vorkommenden Pigmenten erreichte zuerst GR. KRAUS (1) durch die Ausbildung einer Ausschüttelungsmethode, wobei sich die grünen und gelben Farbstoffe aus dem Extrakte in befriedigender Weise sondern ließen. KRAUS nannte die grüne Phase „Kyanophyll“, die gelbe „Xanthophyll“. Das erstere geht in den als Ausschüttelungsmittel verwendeten Petroläther über, während das Xanthophyll im Alkohol zurückbleibt. Später gab FRÉMY an, daß sein Phyllocyanin Säurecharakter besitze (2).

Wichtige Fortschritte bahnten sodann die Arbeiten von HOPPE-SEYLER (3) an. Dieselben brachten zum erstenmal die Gewinnung krystallinischer Chlorophyllderivate in größerem Maßstabe, nachdem frühere Autoren zwar ähnliche Stoffe bereits in den Händen gehabt (4), jedoch nicht weiter beachtet hatten. HOPPE-SEYLER extrahierte frisch gepflücktes Gras mit kaltem Äther, sodann mit kochendem absolutem Alkohol und stellte so eine möglichst konzentrierte Farbstofflösung her, Beim Stehen in der Kälte schied sich daraus der Hauptanteil der gelben Chloroplastenpigmente, das Carotin, ab. Das Filtrat von dieser Abscheidung wurde verdunstet, mit Wasser ausgelaugt und der im Wasser unlösliche Rückstand in Äther gelöst. Die filtrierte Ätherlösung schied nun im Dunkeln langsam verdunstend krystallinisch-körnige Massen aus, welche im auffallenden Lichte braun aussahen, im durchfallenden Lichte jedoch grün erschienen. Nach Waschen mit kaltem Alkohol wurden die Krystalle aus heißem Alkohol umkrystallisiert (5). Diese von HOPPE-SEYLER als Chlorophyllan bezeichnete Substanz war aschenhaltig und schloß Magnesia und Phosphorsäure ein. Durch Kochen mit alkoholischem Kali ließ sich die chromophore Gruppe abtrennen, welche sauren Charakter hatte und als „Chlorophyllansäure“ bezeichnet wurde. Die phosphorhaltige Substanz wurde als Glycerinphosphorsäure erkannt. Weil sich außerdem aus dem Reaktionsgemische noch Cholin gewinnen ließ, so leitete HOPPE-SEYLER aus diesen Ergebnissen den Schluß ab, daß das Chlorophyllan nicht bloß mit Lecithin verunreinigt sei, sondern eine Verbindung von Chlorophyllansäure und Lecithin oder gar selbst ein Lecithin darstelle. Diese Lecithinhypothese hat bis in die neueste Zeit eine bedeutende Rolle in der Chlorophylliteratur gespielt, kann jedoch nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung nicht mehr aufrecht erhalten werden. In den Präparaten HOPPE-SEYLERS handelte es sich nur um Adsorptionsverbindungen des Pigmentes mit begleitenden Phospholipoiden. Als HOPPE-SEYLER sein Chlorophyllan mit Kali über 200° erhitzte, ergab sich die wichtige Entdeckung, daß hierbei eine rotgefärbte krystallisierte Substanz auftritt, die als Dichromatinsäure bezeichnet wurde. Mit Salzsäurebehandlung gab diese Säure ein weiteres Derivat, welches in der Folge große Bedeutung in der Chlorophyllchemie gewann, das Phylloporphyrin.

Die gleichzeitig angestellten ausgedehnten Untersuchungen von TSCHIRCH und von HANSEN (6) brachten eine große Zahl neuer Beobach-

1) GR. KRAUS, Untersuch. üb. Chlorophyllfarbstoffe (1872). — 2) FRÉMY, Ber. Chem. Ges., *10*, 1175 (1877). — 3) F. HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *3*, 339 (1879); *4*, 193 (1880); *5*, 75 (1881). — 4) Vgl. GAUTIER, Bull. Soc. Chim., *28*, 147 (1876). FILHOL, Ann. de Chim. et Phys. (4), *14* (1878); Compt. rend., *79*, 612 (1874). TRÉCUL, Ebenda, *61*, 635 (1865). ROGALSKI, Ebenda, *90*, 881 (1880). — 5) Vgl. auch A. MEYER, Botan. Ztg. (1882), p. 533. TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884), p. 47. GAUTIER, Bull. Soc. Chim., *32*, 499. — 6) TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884). A. HANSEN, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3* 122. Die Farbstoffe des Chlorophyllkorns (1889).

tungen, lösten jedoch die gestellte Aufgabe, ein „Reinchlorophyll" darzustellen, noch nicht. TSCHIRCH hatte als solches ein Säureabbauprodukt in Händen, HANSEN ein durch Alkaliwirkung erhältliches Spaltungsprodukt des nativen Farbstoffes. PRINGSHEIMS Hypochlorin, welches nach seinem Autor das erste Assimilationsprodukt der Chloroplasten darstellen sollte, entpuppte sich als wesentlich identisch mit dem Chlorophyllan (1).

Während man sich in Deutschland hauptsächlich mit dem chemischen Abbau des Chlorophylls befaßte und die wichtigen Fragen, inwieweit das Ausgangsmaterial einheitlicher Natur ist, zu wenig beachtete, bearbeiteten englische Phytochemiker unter Benützung der spektroskopischen Methodik mit Glück das Gebiet der Farbstoffdifferenzierung im Blätterextrakt, und es war vor allem SORBY (2), dessen Arbeiten die ersten Anhaltspunkte dafür lieferten, daß die Blätter der höheren Pflanzen regelmäßig zwei einander nahestehende grüne Farbstoffe enthalten und daß es auch eine Anzahl gelber Begleitpigmente der Chlorophyllfarbstoffe gibt. Diese auf dem Kontinent erst in neuerer Zeit voll gewürdigten Ergebnisse, um deren Bestätigung sich besonders TSWETT (3) große Verdienste erworben hat, führten eine völlige Umgestaltung der Chlorophyllchemie herbei. Sodann hat sich SCHUNCK im Vereine mit MARCHLEWSKI (4) erfolgreich um das Studium möglichst gut charakterisierter Chlorophyllderivate mit Hilfe der Spektroskopie bemüht. Ein großer Erfolg war es, als NENCKI und MARCHLEWSKI zuerst die nahe Verwandtschaft der bei eingreifender Reduktion des Chlorophylls entstehenden Produkte mit Reduktionsprodukten aus Blutfarbstoff erkannten und so die biologisch äußerst interessante Beziehung zwischen Chlorophyll und Hämatin sichergestellt erschien. Die Chlorophyllmethodik erhielt schließlich in neuerer Zeit eine erwünschte Bereicherung durch die von TSWETT ausgebildete Adsorptionstechnik zur Trennung der einzelnen Farbstoffe und schließlich einen besonders mächtigen Anstoß durch die wesentlich verbesserten Untersuchungsmethoden, welche WILLSTÄTTER (5) ausbildete, wodurch die ersten sicheren Grundlagen zur Erforschung der Konstitution des Chlorophyllfarbstoffes geschaffen worden sind.

Koexistenz und Abtrennung der einzelnen Chloroplastenpigmente. Wie besonders die Untersuchungen von TSWETT (6) gezeigt haben, hat man sich die einzelnen Farbstoffe der Chloroplasten mit verschieden starker Affinität an das Stroma oder die Hydrokolloide der Chromatophoren adsorptiv gebunden zu denken. Alkohole, wenigstens Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, lösen diese Adsorptionsverbindungen bei allen Farbstoffen schnell und vollständig, so daß weder in frischen noch in trockenen Blättern nach dieser Behandlung ein gefärbter Rückstand zurückbleibt. Ebenso wirken Aceton, Äther, Acetaldehyd, Chloro-

---

1) A. MEYER, Botan. Ztg. (1882), p. 530. TSCHIRCH, l. c. PRINGSHEIM, Monatsber. kgl. Ak. Berlin (Nov. 1879, Febr. 1881); Jahrb. wiss. Botan., *12*, 288 (1881). — 2) H. SORBY, Proceed. Roy. Soc., *21*, 442 (1873). — 3) M. TSWETT, Les Chlorophylles dans les Mondes Végétal et Animal (Warschau 1910). — 4) MARCHLEWSKI, Die Chemie des Chlorophylls (1895). Die Chemie der Chlorophylle (Braunschweig 1909). — 5) R. WILLSTÄTTER, Abderhaldens biochem. Handlexikon, *6*, 1 (1911); Handb. d. biochem. Arb.meth., *2*, 671 (1910). — 6) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *24*, 316 u. 384 (1906); Biochem. Ztsch., *5*, 6 (1907); *10*, 426 (1908); Rev. gén. Bot., *20*, 328 (1908). MARCHLEWSKI, Ber. Chem. Ges., *41*, 1858 (1908); Ebenda, *44*, 1705 (1911). TSWETT, Ebenda, p. 1124. MARCHLEWSKI, Ber. Botan. Ges., *25*, 225 (1907). TSWETT, Rev. gén. des Sci. (29. Febr. 1912). JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1263 (1912).

form und andere organische Solventien. Hingegen vermag man mit Petroläther oder Benzin aus frischen zerriebenen Blättern oder getrocknetem Blattpulver nur einen gelben Auszug zu gewinnen, der ausschließlich das Carotin enthält, während die übrigen Pigmente in ihrer Adsorptionsbindung verbleiben. Hat man jedoch das Material vorher erhitzt, so wird auch der Benzinauszug grün gefärbt. Es genügt aber auch, dem Petroläther etwas Alkohol zuzufügen, um sofort die grünen Farbstoffe in Lösung zu bringen. Geradeso verhält sich an Filterpapier adsorbiertes Blattextrakt gegenüber den organischen Lösungsmitteln. Als TSWETT mit $CaCO_3$ gefüllte Glasröhren als Adsorptionsvorrichtung anwendete, konnte er bei der Filtration des Blätterauszuges durch diese Adsorptionsschicht das Carotin ohne weiteres abtrennen, welches gelöst blieb, während die anderen Pigmente, sich schichtenweise abtrennend, in dem Calciumcarbonatpulver adsorbiert blieben (chromatographische Methode von TSWETT). Hierbei empfiehlt es sich, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel anzuwenden. TSWETT konnte dabei folgende Adsorptionszonen unterscheiden: I. war farblos; II. enthielt das Xanthophyll β von gelber Farbe; III. enthielt das dunkelolivgrüne Chlorophyllin β; IV. enthielt das dunkelblaugrüne Chlorophyllin α. Die V. Zone schloß zwei xanthophyllartige Pigmente ein, die VI. Zone war farblos und die VII. Zone enthielt das orangefarbene Xanthophyll α. Das Carotin wurde dem Schwefelkohlenstoff überhaupt nicht entzogen. Die Trennung aller dieser Pigmente war immerhin so scharf, daß es möglich war, die spektroskopischen Unterschiede mit Deutlichkeit zu definieren. Zur Gewinnung größerer Farbstoffmengen reicht natürlich die Adsorptionsmethode für sich allein nicht aus. Hier hat, wenigstens zum Teil, die von WILLSTÄTTER ausgebildete Methodik erfolgreich eingegriffen. Carotin isoliert man ohne weiteres durch Extraktion von trockenem Blattpulver mit Petroläther, indem alle anderen Pigmente ungelöst bleiben. Xanthophyll wurde von WILLSTÄTTER (1) vorläufig noch nicht in eine Reihe von Fraktionen aufgeteilt. Man erhält es am besten, wenn man das alkoholische Blätterextrakt mit alkoholischer Natronlauge verseift, die grünen Verseifungsprodukte mit Äther fällt und nun die alkohol-ätherischen Mutterlaugen des Niederschlages mit viel Wasser auswäscht. Da gehen die grünen Pigmente völlig in das Wasser über und es bleibt eine gelbe ätherische Lösung zurück, die hauptsächlich Xanthophyll und ein wenig Carotin enthält. Zur Gewinnung der beiden grünen Farbstoffe, die WILLSTÄTTER als das mehr blaugrüne „Chlorophyll a" und das mehr gelbgrüne „Chlorophyll b" bezeichnet (2), wird das Material nach vorausgegangener Behandlung mit Benzol und Petroläther mit Alkohol extrahiert und nun im wesentlichen nach dem KRAUSschen Entmischungsverfahren mit Petroläther in zwei Fraktionen zerlegt, von welchen die petrolätherische in Arbeit genommen wird. Nach oftmaliger Ausschüttelung mit wasserhaltigem Holzgeist verbleibt das blaugrüne Chlorophyll a im Petroläther, während das etwas gelblichgrüne Chlorophyll b in den Holzgeist übergeht. So wurde endlich die bereits von STOKES (3) und besonders von SORBY auf Grund von Entmischungsversuchen mit Alkohol und CS_2 mittelst spektroskopischer Untersuchungsmethodik (4), angenommene Unterscheidung von

1) WILLSTÄTTER u. MIEG, Lieb. Ann., *355*, 1 (1907). — 2) WILLSTÄTTER u. HUG, Ebenda, *380*, 177 (1911). WILLSTÄTTER u. ISLER, Ebenda, *390*, 296 (1912). — 3) G. STOKES, Phil. Trans., *182*, I, 463; Proceed. Roy. Soc., *13*, 144 (1864); Journ. Chem. Soc., *17*, 304 (1864). — 4) H. SORBY, Proceed. Roy. Soc., *15*, 433 (1867); *21*, 442 (1873).

zwei Chlorophyllarten in den Chloroplasten der höheren Pflanzen auf eine gesicherte Basis gestellt. MARCHLEWSKI (1) gebraucht für die beiden Chlorophyllmodifikationen die Namen Neo- und Allochlorophyll.

Die alkoholische Blättertinktur, die man bis in die neueste Zeit als eine bei frischer Bereitung unveränderte Mischung der nativen grünen und gelben Blattfarbstoffe angesehen hatte, enthält, wie besonders WILLSTÄTTER erwiesen hat, nur die gelben Pigmente im natürlichen Zustande, während sich die grünen Farbstoffe rasch unter dem Einflusse von spaltenden Enzymen ohne Alteration ihres Farbtones verändern. Diese Erkenntnis hängt mit der Aufklärung der Unterschiede zwischen dem sogenannten „amorphen" und „krystallisierten" Chlorophyll zusammen. Zuerst erhielt BORODIN in ausgedehnten mikroskopischen Untersuchungen bei einer großen Zahl von Pflanzen grüngefärbte Krystalle in den Zellen nach Betupfen der Schnitte mit Alkohol (2). Er meinte, daß diese Krystalle einer noch unbekannten Chlorophyllverbindung angehören. MONTEVERDE (3) gelang es später, diese Krystalle auch aus dem alkoholischen Blätterauszug darzustellen und er untersuchte das spektroskopische Verhalten ihrer Lösung, das ihn zu dem Schlusse führte, daß es sich um wirkliches Chlorophyll handle. E. LIEBALDT (4) hat im hiesigen Institute gezeigt, daß man diese Krystalle mit Sicherheit aus den meisten grünen Geweben durch Einlegen der Schnitte in Alkohol von 30 bis 50 % erhalten kann. Der Versuch gelingt außerdem nicht nur mit den höheren wasserlöslichen Homologen des Äthylalkohols, sondern auch mit Aceton, Äthylurethan und anderen Stoffen. MONTEVERDES Angabe, daß manche Pflanzen vorwiegend amorphes Chlorophyll, andere wie Galeopsis tetrahit vorzüglich krystallisiertes Chlorophyll enthalten, hat WILLSTÄTTER bestätigt und auch aufgeklärt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das amorphe Chlorophyll bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge einen ungesättigten Fettalkohol, das Phytol, liefert, welcher aus dem krystallisierten Chlorophyll nicht entsteht. Daraus muß man schließen, daß das gewöhnliche amorphe Chlorophyll einen Phytolester darstellt, das krystallisierte Chlorophyll hingegen nicht (5). TSWETT (6) hat sodann gewisse Löslichkeitsunterschiede beider Chlorophylle hervorgehoben und kam zur richtigen Erkenntnis, daß die BORODINschen Krystalle durch Umwandlungen des nativen Farbstoffes bei der Präparation entstehen, sowie daß sie in gleicher Weise Umwandlungsprodukte von Chlorophyll a und b enthalten müssen. Er nannte die hier vorliegenden Stoffe „Metachlorophyllin α und β". Das Wesen dieser Chlorophyllumwandlung unter Abspaltung von Phytol wurde durch WILLSTÄTTER in einer Umsetzung durch ein in den Chloroplasten enthaltenes Enzym, die Chlorophyllase erkannt, welche in alkoholischer Lösung die Esterspaltung katalysiert, wobei an Stelle des Phytols sich der im Lösungsmittel gebotene Alkohol mit dem chromophoren Chlorophyllbestandteil vereinigt. Dieser Prozeß ist somit nach Analogie der sonst vorkommenden Hydrolysen als Alkoholyse zu benennen (7).

---

1) C. A. JACOBSON u. MARCHLEWSKI, Biochem. Ztsch., *39*, 174 (1912). Vgl. auch MARCHLEWSKI u. SCHUNCK, Proc. Chem. Soc., *16*, 148 (1900); Journ. prakt. Chem., *62*, 247 (1900). — 2) BORODIN, Botan. Ztg., *40*, 608 (1882). — 3) N. A. MONTEVERDE, Acta Hort. Petropol., *13*, 123 (1893). — 4) E. LIEBALDT, Ztsch. f. Botan., *5*, 65 (1913). — 5) WILLSTÄTTER u. BENZ, Lieb. Ann., *358*, 267 (1907). — 6) TSWETT, Biochem. Ztsch., *10*, 414 (1908); Ber. Chem. Ges., *43*, 3139 (1910). — 7) WILLSTÄTTER u. STOLL, Lieb. Ann., *378*, 18 (1910). Vgl. auch WILLSTÄTTER, Ebenda, *387*, 317 (1912).

Den im amorphen Chlorophyll an Phytol gebundenen farbstoffartigen Bestandteil des Chlorophylls bezeichnet WILLSTÄTTER als Chlorophyllid; das amorphe Chlorophyll ist somit Phytyl-Chlorophyllid. Die BORODINschen Krystalle, die mit Äthylalkohol dargestellt sind, müssen als Äthylchlorophyllid bezeichnet werden. Man kennt ferner die analog hergestellten Verbindungen Methylchlorophyllid, Propylchlorophyllid, die nach LIEBALDT möglicherweise auch durch Farbe und Krystallform mikroskopisch different sind. Da sich außerdem in Aceton Chlorophyllkrystalle bilden, so muß es außer den genannten Alkylchlorophylliden noch andere Chlorophyllidverbindungen geben, die bisher allerdings noch nicht chemisch untersucht sind.

Chlorophyllase ist nach WILLSTÄTTER offenbar bei den einzelnen Pflanzen in verschiedener Menge vorhanden und die bei der Alkoholextraktion krystallisiertes Chlorophyll in reichlicher Ausbeute gebenden Pflanzen, wie Galeopsis, müssen offenbar sehr chlorophyllasereich sein. So viel Chlorophyllase ist übrigens in allen Pflanzen enthalten, daß bei längerem Stehen des Materials mit Alkohol ein erheblicher Teil der natürlichen Phytylchlorophyllide zersetzt wird. Darauf ist bei der Präparation sehr zu achten. Die Chlorophyllase von der Chloroplastensubstanz abzutrennen, ist bisher nicht gelungen, und man hat als Enzympräparat das mit Alkohol von den Farbstoffen befreite Blattmehl zu nehmen. Chlorophyllase wirkt in methylalkoholischer und äthylalkoholischer Lösung gleich gut, wobei Alkoholyse eintritt. In ätherischer Farbstofflösung ruft aber das feuchte Enzympräparat gleichfalls Spaltung, und zwar hier hydrolytischer Natur, hervor. Das „Temperaturoptimum“ für Chlorophyllase liegt ziemlich niedrig, und die Reaktionskonstante ist für 35° niedriger als für 25°. Enzymmenge und Reaktionsgeschwindigkeit hängen miteinander in dem durch die SCHÜTZsche Regel ausgedrückten Verhältnisse zusammen. Die Reaktionskonstante sinkt proportional der wachsenden Zeit, und ein unimolekularer Verlauf der Reaktion läßt sich nicht feststellen. Die enzymatische Alkoholyse erfordert wasserhaltigen Alkohol, doch ist das Enzym noch in 80% Alkohol gut wirksam; erst bei 92% Alkoholgehalt zeigt sich die Wirkung stark verzögert. In kochendem Alkohol wird das Enzym langsam zerstört. Lange Zeit aufbewahrtes Blattpulver zeigt das Enzym deutlich geschwächt. Schließlich hat WILLSTÄTTER gefunden, daß die Chlorophyllase auch den umgekehrten Prozeß der Phytolveresterung mit Äthylchlorophyllid in alkoholischer Lösung katalysiert (1). Lipasen sind auf die Spaltung von Phytylchlorophyllid ganz ohne Einfluß.

Bemerkt sei, daß das von GAUTIER (2) beschriebene krystallisierte Chlorophyll mit dem Äthylchlorophyllid oder den BORODINschen Krystallen nichts zu tun hat, sondern bereits der Abbaureihe des Chlorophylls angehört. Ferner sind nach den Resultaten der neueren Chlorophyllchemie wohl alle anderen Vorstellungen über die Pluralität der Chlorophyllfarbstoffe aufzugeben, von denen besonders ÉTARD (3) eine ganze Menge unterscheiden wollte.

Physikalische Eigenschaften des Blattgrüns. In früherer Zeit wurden die auffallenden optischen Erscheinungen des Chlorophylls,

---

1) WILLSTÄTTER u. STOLL, Lieb. Ann., *380*, 148 (1911). — 2) A. GAUTIER, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 319 (1909). — 3) A. ÉTARD, Compt. rend., *119*, 289 (1894); *120*, 328 (1895); *123*, 824 (1896); *124*, 1351 (1897); Ann. Inst. Pasteur, *13*, 456 (1899); La biochimie et les chlorophylles (Paris 1906). Auch GAUTIER, Compt. rend., *89*, 865 (1879).

vor allem das Absorptionsspektrum, die Fluorescenzerscheinungen sowie die Entfärbung durch Licht fast ausschließlich am alkoholischen Blätterauszuge studiert, welcher seine Eigentümlichkeiten in der Tat vor allem den Chlorophyllpigmenten verdankt. Doch hat man, wie aus dem Vorausgegangenen zu ersehen ist, genaue Kritik anzuwenden, wenn man diese Befunde auf den Chlorophyllfarbstoff selbst übertragen will. Schon die übrigen in den Blättern enthaltenen Stoffe können unter Umständen im Extrakt das Blattgrün rasch und eingreifend verändern, wie man leicht bei der Untersuchung von Blättern sehen kann, die reich an Oxalsäure sind, wie Rumex oder Oxalis, wo die Zersetzung der Farbstoffe sich sehr bald durch den bräunlichen Farbenton äußert (1). Für kleinere Untersuchungen wählt man am besten Blätter, die keine organischen Säuren enthalten und eine geeignete Textur haben, wie die sehr gut verwendbaren Blätter von Lamium album, und verreibt das Material unter Zusatz von Glaspulver rasch und fein mit absolutem Alkohol. Höhere Temperatur ist bei der Extraktion zu vermeiden. Zerriebene Blätter geben schnell ihr gesamtes Chlorophyll auch an Äther ab (2). Willstätter (3) fand es zur Vermeidung von Enzymspaltungen sehr zweckmäßig das frische Material mit 66 % Methylalkohol (dem man bei harzhältigen Blättern Äther zusetzen kann) vorzubehandeln, dann zu trocknen und zu pulverisieren, worauf man wie gewöhnlich verfährt.

Schon Senebier war es bekannt, wie rasch sich alkoholische Blätterauszüge am Licht bräunlich verfärben. Hierzu ist allerdings helle Beleuchtung nötig und erst Helligkeiten, welche die Kohlensäurezerlegung gestatten, verändern bei gewöhnlicher Temperatur Chlorophylltinktur (4). Natürlich wirkt sowohl Magnesiumlicht als elektrisches Bogenlicht auf diesen Vorgang stark ein. Die Sichtbarkeit der Zersetzung hängt stark von der Konzentration der Lösung und vom Lösungsmittel ab. Übrigens wird auch Filtrierpapier, das Chlorophyll adsorbiert hält, entfärbt und feste Farbstoffpräparate verändern sich gleichfalls, wenn auch langsam. Den Hauptanteil an dem Vorgange hat jedenfalls die Lichtwirkung auf die grünen Pigmente. Doch darf man nicht vergessen, daß auch die carotin- und xanthophyllartigen Farbstoffe am Licht stark ausbleichen und einen gewissen Anteil an dem beschriebenen Vorgang haben müssen (5). Bereits in den Versuchen von Sachs (6) trat deutlich hervor, daß die leuchtenden Strahlen des Sonnenlichtes die Chlorophyllzersetzung viel stärker fördern als die blauen und violetten Strahlen. Wenn man auch die relativ stark geschwächte Intensität der letzteren in Betracht ziehen muß, so ist doch auch nach mehreren neueren Experimentaluntersuchungen kein Zweifel, daß gerade die Strahlen im Rot, welche vom Chlorophyllfarbstoff am stärksten absorbiert werden, die Zersetzung am kräftigsten fördern (7). Haben die Lichtstrahlen bereits eine Schicht Chlorophyllösung passiert, so ist die Wirkung auf eine zweite Farbstoffschicht bereits unmeßbar klein. Weil das Fluorescenzlicht,

---

1) Vgl. J. Wiesner, Die natürl. Einricht. z. Schutze d. Chloroph. (1876), p. 11. — 2) Vgl. Staněk, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *36*, 574 (1912). — 3) Willstätter, Lieb. Ann., *380*, 172 (1911). — 4) Wiesner, Botan. Ztg. (1874), p. 116; Sitz.ber. Wien. Ak., *69*, I (1874). Boehm, Landw. Versuchsstat., *21*, 463 (1877). Cossa, Ber. Chem. Ges., *7*, 358 (1874). — 5) Vgl. Dangeard, Bull. Soc. Bot., *58*, 158 (1911). — 6) Sachs, Botan. Ztg. (1864), p. 362; Exp. Physiol. (1865), p. 13. Chautard, Compt. rend., *76*, 1031 (1873). — 7) Dementiew, Just Jahresber. (1876), *II*, 925. Timiriazeff, Ebenda (1885), *I*, 21. Reinke, Botan. Ztg. (1885), p. 64. Dangeard, Compt. rend., *151*, 1386 (1910).

welches von Chlorophyll geliefert wird, mit dieser am stärksten wirksamen Strahlengattung gleichfalls übereinstimmt, so darf man den Chlorophyllzersetzungsprozeß im Licht wohl als eine photodynamische Wirkung betrachten (1). Augenscheinlich handelt es sich um Oxydationsprozesse. Terpentinöl fördert den Vorgang und zersetzt Chlorophyllösung auch im Dunkeln. Ebenso zersetzt sich die Lösung bei höherer Temperatur schon im Dunkeln und wird im Licht, wie PRIANISCHNIKOFF bereits fand (2), durch Temperaturerhöhung stark gefördert. Ähnlich wirken leicht oxydable aromatische Stoffe, soweit nicht Säurewirkung in Betracht kommt. Auf die Wirkung von Oxydasen, wie sie in Blättern vorkommen, hat WOODS (3) aufmerksam gemacht.

Ohne Zweifel müssen sich dieselben photodynamischen Wirkungen auch im Chlorophyllkorn der lebenden Pflanze selbst äußern und die physiologische Rolle des Chlorophyllfarbstoffes muß mit dieser steten Zerstörung eine stete Neubildung von Farbstoff verbinden. Auch wird zweifelsohne die Funktion des Chlorophylls damit im Zusammenhange stehen, ohne daß wir uns heute darüber bestimmtere Vorstellungen machen können. Die Lichtwirkung auf die Chloroplastenpigmente nötigt die Pflanze durch zahlreiche Einrichtungen Chlorophyllschutz zu erreichen, wie er in den phototaktischen Bewegungen der Chloroplasten, in den Änderungen der Lichtlage der Blätter, Anthocyanbildung, Haardecke, Richtung der Palisadenzellen usw. immer in ausreichendem Maße möglich ist (4).

Auch ultraviolettes Licht wirkt auf Chlorophyll kräftig entfärbend ein, wie BIERRY (5) gefunden hat. Damit hängt wohl die Wirkung konzentrierten kalten Sonnenlichtes zusammen, die bereits vor längerer Zeit durch N. PRINGSHEIM (6) untersucht worden ist. Unter diesen Umständen ist die Intensität der kurzwelligen Strahlen so bedeutend, daß die Chlorophyllzerstörung im dunkelgrünen und blauen Sonnenbildchen binnen wenigen Minuten eintritt, während sie im roten Sonnenbildchen unter den gleichen Verhältnissen ausbleibt. Ohne Sauerstoffzutritt wird auch diese Erscheinung nicht beobachtet.

Radiumstrahlen sind in ihrer Wirkung auf Chlorophyllösungen noch nicht hinreichend untersucht worden (7).

Die Fluorescenz von alkoholischen Blattauszügen wurde 1834 durch Sir DAVID BREWSTER entdeckt und unter dem Namen „Innere Dispersion" beschrieben. STOKES (8), der sich späterhin mit diesem Phänomen befaßte und die Bezeichnung Fluorescenz einführte, wies die analogen optischen Erscheinungen zuerst beim Roßkastanien- und Stechapfelextrakt nach. Die Fluorescenz des Chlorophylls wurde später besonders durch HAGENBACH und durch LOMMEL näher untersucht (9). Das Fluorescenzphänomen an Blattauszügen ist äußerst intensiv. Man kann die blutrote Fluorescenzfarbe bei Anwendung kräftig erregender Lichtquellen im dunkeln Raume noch an bis zur völligen Farblosigkeit verdünnten alkoholischen Chlorophyllösungen wahrnehmen. Die Chloro-

1) Vgl. W. HAUSMANN, Biochem. Ztsch., *12*, 331 (1908). — 2) PRIANISCHNIKOFF, Just Jahresber. (1876), *II*, 897. — 3) WOODS, Zentr. Bakt. II, *5*, 745 (1899). — 4) Zuerst von SACHS betont: Ber. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. (1859), p. 227; Versuchsstat., *III*, 84 (1861). — 5) H. BIERRY u. LARGUIER DES BANCELS, Compt. rend., *153*, 124 (1911). — 6) N. PRINGSHEIM, Jahrb. wiss. Botan., *12*, 288 (1881). — 7) Vgl. C. DOELTER, Das Radium u. d. Farben (Dresden 1910). — 8) STOKES, Pogg. Ann., *87*, 480 (1852). Fluorescierende Pilzfarbstoffe: G. A. WEISS, Sitz.ber. Wien. Ak., *91*, I, 446 (1885). — 9) E. HAGENBACH, Pogg. Ann., *141*, 245 (1870). E. LOMMEL, Ebenda, *143*, 568 (1871).

plasten enthalten außer den beiden grünen Chlorophyllmodifikationen keine weitere fluorescierende Substanz. Das Fluorescenzlicht ist nach WILLSTÄTTER (1) bei Chlorophyll a von tiefroter Farbe, während Chlorophyll b einen braunstichigen Ton des roten Fluorescenzlichtes zeigt. Unter gewöhnlichen Untersuchungsverhältnissen ist an den Blättern und an den Chloroplasten im mikroskopischen Bilde keine Fluorescenz nachzuweisen und LOMMEL, sowie in älteren Arbeiten REINKE (2), hatten die Fluorescenz des in den lebenden Blättern enthaltenen Farbstoffes sowie des festen Chlorophylls in Abrede gestellt. Sodann haben HAGENBACH und REINKE (3) gezeigt, daß auch chlorophyllhaltige lebende Blätter fluore cieren, wenngleich der Fluorescenzlichtstreifen viel schmäler und schwächer ist als bei Blättertinktur. Damit sind ältere Angaben von SIMMLER und von N. J. C. MÜLLER (4) bestätigt, Die Fluorescenz von Chlorophyllösungen wird bekanntlich durch suspendierte Teilchen, gleichviel ob man einen Teil des Chlorophyllfarbstoffes durch Zusatz von etwas Wasser zur Ausscheidung bringt oder ob ein Zusatz von pulverartig oder emulgiert verteilter Substanz angewendet wird, leicht für das bloße Auge zum Verschwinden gebracht (5). Es ist unzweifelhaft, daß hierbei die Fluorescenz vermöge der Dispersion des Fluorescenzlichtes an den zugesetzten Teilchen sehr stark geschwächt, nicht aber aufgehoben wird. Dies wird auch dadurch gezeigt, daß diese schwächende Wirkung von der Teilchengröße in einem bestimmten Verhältnis abhängt, so daß kleinere Teilchen intensiver schwächen als größere, wie man durch Versuche mit verschieden großen Stärkekörnern zeigen kann (6). Kolloide Lösungen, wie Eiweiß- und Stärkelösung, verdecken die Fluorescenz ebenso wie Suspensionen. Mit den gewöhnlichen Ultramikroskopvorrichtungen ist keinerlei Fluorescenzlicht an den Chloroplasten sichtbar, was darauf hindeutet, daß der Chlorophyllfarbstoff in den Chloroplasten in kolloidaler Lösung vorhanden ist, so daß seine Fluorescenz nicht sichtbar wird. Mit empfindlicheren Vorrichtungen zum Fluorescenznachweise, wie wir sie heute in den als „Fluorescenzmikroskope" bezeichneten Apparaten besitzen, läßt sich hingegen die Fluorescenz an den lebenden Chloroplasten ohne weiteres nachweisen (7). Dabei ist es allerdings nötig, ein kräftig erregendes Licht anzuwenden, wie es durch eine Bogenlampe mit Eisendochtkohlen geliefert wird. Es wird auch noch zu prüfen sein, ob der Chlorophyllfarbstoff nicht noch wenigstens sehr kurze Zeit nach dem Aufhören der Wirkung des erregenden Lichtes imstande ist, Lichtstrahlen auszusenden, d. h. wirkliche Phosphorescenz, nicht nur Luminescenz zu zeigen (8).

Für die Chlorophyllchemie hat das Studium der Fluorescenz noch keine Bedeutung gewonnen. Chlorophyllösungen zeigen ebenso wie die fluorescierenden Lösungen von Uranylsulfat und Chininsulfat den BEC-

---

1) WILLSTÄTTER u. ISLER, Lieb. Ann., *390*, 269 (1912). — 2) REINKE, Ber. Botan. Ges., *1*, 405 (1883). — 3) HAGENBACH, Pogg. Ann., Jubelbd. (1875), p. 303. REINKE, Ber. Botan. Ges., *2*, 265 (1884). — 4) SIMMLER, Pogg. Ann., *115*, 614. N. J. C. MÜLLER, Botan. Untersuch., *I*, p. 11. — 5) Vgl. H. MOLISCH, Wissenschaftl. Ergebn. Internat. bot. Kongreß Wien 1905 p. 184. (1906), — 6) Unveröffentlichte Beobachtungen von E. LIEBALDT aus dem hiesigen Institut. — 7) Vgl. TSWETT, Ber. Botan. Ges., *29*, 744 (1911). K. REICHERT, Physikal. Ztsch., *12*, 1010 (1911). HEIMSTÄDT, Ztsch. wiss. Mikr., *28*, 330 (1911). H. STÜBEL. Pflüg. Arch., *142*, 1 (1911). Die Angaben von RAEHLMANN, Pflüg. Arch., *112*, 128 (1906), daß man auch in Dunkelfeldbeleuchtung die rote Fluorescenz der Chloroplasten sieht, können nicht bestätigt werden. — 8) Vgl. TSWETT, Ztsch. physikal. Chem., *74*, 413 (1911).

QUEREL-Effekt. Taucht man in die Lösung zwei Elektroden ein und belichtet die eine von ihnen, so ändert sich die Potentialdifferenz (1).

Nach den Feststellungen von HAGENBACH und von TSCHIRCH erstreckt sich die Zone des Fluorescenzlichtes von Chlorophyllösungen auf die Wellenlängen zwischen 680 und 620 $\mu\mu$.

Da sämtliche im alkoholischen Blätterauszug vorhandenen Pigmente ein spezifisches Absorptionsspektrum haben und diese Pigmente je nach der Konzentration und nach dem Lösungsmittel in verschiedenem Mischungsverhältnis vorliegen, so wird man nicht erwarten dürfen, ein in jeder Hinsicht absolut konstantes Spektrum als Resultante zu erhalten. Dazu kommen noch die je nach der Präparation in verschiedenem Maße an den einzelnen Farbstoffen sich einstellenden Zersetzungen, die einen Einfluß auf das spektrale Verhalten haben müssen.

BREWSTER (2) untersuchte 1833 zuerst sowohl an lebenden Blättern als an alkoholischen Extrakten aus denselben, das Absorptionsspektrum bei einer größeren Zahl von Pflanzenarten und lieferte sehr gute Beschreibungen dieser Befunde. STOKES (3) sah die spektroskopischen Differenzen zwischen dem frischen und verändertem Chlorophyll. Spätere Arbeiten stammen von ÅNGSTRÖM, HARTING und von ASKENASY (4), von denen der letztgenannte Forscher die Lage der Absorptionsstreifen zum erstenmal nach der Messungsmethode mit feststehender Skala vorzunehmen suchte. Treffliche Untersuchungen lieferten hierauf HAGENBACH und GR. KRAUS (5). Seitdem sind die Hauptbänder des Chlorophyllextraktes wohlbekannt und wir unterscheiden von denselben in der linken Hälfte des Spektrums vier. Das im Rot gelegene Hauptband, bande specifique von CHAUTARD (6), zwischen den Linien B und C, erstreckt sich nach TSCHIRCH bei mittlerer Konzentration von $\lambda = 670-640 \mu\mu$, verbreitert sich mit wachsender Konzentration nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums und erscheint bei geringer Konzentration nach TSWETT (7) zusammengesetzt aus einer starken linken (670—652) und schwachen rechten Hälfte (652—640). Es ist bereits ein Kombinationsband, welches in seiner linken Hälfte mehr dem Chlorophyll a, in der rechten mehr dem Chlorophyll b angehört. Früher war mehrfach von einer Spaltung des Bandes I im Chlorophyllspektrum die Rede gewesen (8). Die Erfahrungen von WILLSTÄTTER (9) haben gezeigt, daß in der Tat Chlorophyll b das Band im Rot in zwei Bänder geteilt zeigt, während das Band bei Chlorophyll a ungeteilt ist. Band II liegt im Orange, nach TSCHIRCH in frischem Blattauszuge bei $\lambda = 620-600 \mu\mu$. Es ist ebenfalls ein Kombinationsband beider Chlorophyllmodifikationen. Seine Intensität ist geringer wie jene von Band I, die Lage ist in der Mitte zwischen C und D. Chlorophyll b zeigt auch dieses Band gespalten. Band III liegt unmittelbar hinter der Natriumlinie, ist noch viel weniger deutlich als II, nach beiden Seiten verlaufend, mit den

1) A. SAMSONOW, Ztsch. wiss. Photographie, *11*, 33 (1912). — 2) BREWSTER, Transact. Edinborough, *12* (1833); Philos. Mag., *8*, 468 (1838). — 3) STOKES, Ann. de Chim. et Phys. (3), *38*, 489 (1853); Pogg. Ann., *89*, 628 (1853); Erg.-Bd. *IV*, 177 (1854). — 4) ÅNGSTRÖM, Ebenda, *93* (1854). HARTING, Ebenda, *96*, 543 (1855). ASKENASY, Botan. Ztg. (1867), p. 225. — 5) HAGENBACH, Pogg. Ann., *141*, 245 (1870). GR. KRAUS, Untersuch. üb. d. Chlorophyllfarbstoffe (1872). — 6) CHAUTARD, Compt. rend., *76*, 1273 (1873). — 7) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *25*, 137 (1907). — 8) SCHÖNN, Ztsch. analyt. Chem., *9*, 327 (1870). GERLAND u. RAUWENHOFF, Arch. Néerland, *6*, 2 (1871). — 9) WILLSTÄTTER, STOLL u. UTZINGER, Lieb. Ann., *385*, 156 (1911).

Grenzen nach TSCHIRCH bei $\lambda = 583$—$560\mu\mu$. Band IV im Grün, vor E gelegen, tritt erst bei noch höheren Konzentrationen auf als die drei ersten Bänder. Es wurde von SCHUNCK (1) für ein durch Spaltungsprodukte des Chlorophylls bedingtes Band gehalten, wird jedoch nach den Feststellungen von TSCHIRCH, TSWETT und WILLSTÄTTER auch durch reine Chlorophyllpräparate erzeugt. Die Lage ist zwischen den Wellenlängen 535—527$\mu\mu$. Auch dieses Band ist dem Spektrum beider Chlorophyllmodifikationen eigen. Die Region zwischen F und h wird von konzentrierten Blattauszügen vollständig absorbiert. Nach den spektrophotometrischen Messungen von WOLKOFF (2) wird nicht im Band I, sondern zwischen F und h die stärkste Absorption entfaltet. In verdünnten gelbgrünen Lösungen von 1 cm Schichtdicke fand KRAUS hinter F drei breite Absorptionsbänder. Neuere Untersucher konnten, einschließlich der Endabsorption, vier Bänder unterscheiden. Dabei ist die Untersuchung mit Quarzprismen und Spektrographie von großem Nutzen. Band V beginnt gleich hinter F im Lichtblau, die Lage wird von TSWETT zwischen den Wellenlängen 485—465$\mu\mu$ angegeben. Das nächste Band beginnt etwas hinter der Mitte zwischen F und G allmählich, wird etwas hinter G fast schwarz und tönt sich dann ziemlich rasch ab. Die Grenzen sind 443—432 $\mu\mu$. Auch diese Bänder sind nach TSWETT hauptsächlich durch die grünen Pigmente bedingte Kombinationsbänder, bei denen allerdings die Gemeinschaft der gelben Farbstoffe bereits in Betracht kommt. Mit Hilfe des Quarzspektrographen konnte TSCHIRCH (3) ein Band zwischen den Wellenlängen 425 und 398 $\mu\mu$ entdecken, welches in seiner Lage mit dem SORETschen Blutband übereinstimmt und noch in äußerst verdünnten Chlorophyllösungen nachzuweisen ist. Beim Glasprismenapparat ist es in die Endabsorption einbezogen. Ein weiteres Band wurde endlich im Ultraviolett mit der Wellenlänge 304 $\mu\mu$ als Achse angegeben (4). Wenn sich die Lösungen durch Oxydation verfärben, se treten Bänder im Gelb und Grün auf (5).

Quantitative Untersuchungen über die Lichtabsorption durch die Blattfarbstoffe liegen aus neuerer Zeit in einer Reihe von Untersuchungen vor. Hiervon seien die von TSWETT mit Hilfe des Mikrospektralphotometers von ENGELMANN (6) für die beiden Chlorophyllmodifikationen gewonnenen Zahlenwerte angeführt (7.)

(Siehe Tabelle S. 567.)

Die Zahlen sind Mittelwerte aus je 5 Messungen und drücken Prozente aus. Es ist deutlich erkennbar, daß die Absorption in der kurzwelligen Hälfte des Spektrums quantitativ stärker ist.

---

1) SCHUNCK, Ann. of Botan., *3*, 73. — 2) WOLKOFF, Verhandl. med.-nat. Ver. Heidelberg (1876). — 3) TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884); Flora (1905), p. 383. — 4) DHÉRÉ u. ROGOWSKI, Compt. rend., *155*, 653 (1912). — 5) W. N. HARTLEY, Journ. Chem. Soc., *85*, 1607 (1904). — 6) TH. ENGELMANN, Ztsch. wiss. Mikrosk., *5*, 289 (1888). — 7) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *25*, 388 (1907). Die Chromophylle (russisch), p. 200 (Warschau 1910). Vgl. ferner V. BRDLIK, Compt. rend., *147*, 990 (1908). VAN GULIK, Ann. Physik (4), *23*, 277 (1907). MÜLLERMEISTER, Ztsch. wiss. Photogr., *5*, 339 (1907). ECKERSON, Botan. Gaz., *40*, 302 (1905). Die Versuche von SLIPHER, die Chlorophyllstreifen im Lichte von Planeten aufzufinden, sind durch ARCICHOVSKY widerlegt: Ann. de l'Inst. Polytechn. Nowotscherkask (1912).

Chlorophyllin α		Chlorophyllin β I		Chlorophyllin β II	
λ	J/J_0	λ	J/J_0	λ	J/J_0
680—690	53,5	—	—	—	—
675—680	15,0	—	—	—	—
670—675	4,8	—	—	—	—
660—670	1,9	660—670	71,5	665—675	74,5
657—660	7,9	650—660	54,2	655—665	61,0
650—655	18,0	640—650	45,8	645—655	48,0
640—650	32,1	630—640	65,5	635—645	53,0
620—640	51,2	—	—	—	—
500—510	74,2	—	—	—	—
490—500	72,4	—	—	490—500	71,8
480—490	66,5	—	—	485—490	54,0
470—480	63,0	—	—	480—485	41,7
460—470	53,8	475—480	34,5	475—480	40,2
455—460	42,2	470—475	27,3	470—475	26,3
450—455	33,3	460—470	15,7	460—470	18,1
445—450	20,0	450—460	20,1	450—460	21,7
440—445	10,6	440—450 }	33,0	440—450	40,2
430—440	0,9	430—440 }		430—440	40,3
420—430	2,4	—	—	420—430	62,0

Das Spektrum lebender Blätter läßt sich ohne Schwierigkeiten bei dünnen Blättern, wie jenen von Tropaeolum oder Impatiens, nach vorheriger Injektion mit Wasser unter der Luftpumpe, um das Blatt durchsichtig zu machen, untersuchen (**1**). So kann man bis 20 Blätter übereinander schichten, um die Lichtabsorptionsverhältnisse zu prüfen. Daß man so wesentlich dieselben Ergebnisse erzielt, wie bei der Untersuchung des alkoholischen Blätterextraktes, konnte bereits STOKES, ebenso SACHS (**2**) mit Hilfe seines Diaphanoskops konstatieren. HAGENBACH war der erste, der bemerkte, daß die Bänder bei lebenden Blättern im Vergleiche zur Alkohollösung merklich gegen das rote Ende des Spektrums verschoben sind. GERLAND und KRAUS fanden sodann diese Verschiebung auch an dünnen Schichten fester Chlorophyllpräparate auf. Die Lage der Bänder ist

	beim Spektrum leb. Blätter	bei alkohol. Blätterextrakt
I	650—700	635—670
II	618—630	597—622
III	578—600	565—587

LOMMEL (**3**) hat durch Versuche mit Gelatineplättchen, die mit Chlorophyll gefärbt waren, es zuerst wahrscheinlich gemacht, daß die Erscheinung der Verschiebung der Absorptionsbänder durch das Dispersionsvermögen des Lösungsmittels bedingt ist, und auch nach den neueren Arbeiten, die erwiesen haben, daß das Phänomen ebenso in kolloidalen flüssigen Medien auftritt, ist an der Richtigkeit dieser Auffassung nicht zu zweifeln (**4**). So

1) VALENTIN, Gebrauch d. Spektroskops (1863), p. 70. REINKE, Ber. Botan. Ges., *1*, 405 (1883). — **2**) SACHS, Sitz.ber. Wien. Ak., *43*, 265 (1860); Exp. Physiol. (1865), p. 5. — **3**) LOMMEL, Pogg. Ann., *143*, 656 (1871). — **4**) Vgl. KUNDT, Ebenda (1874), Jubelbd., p. 622. TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884), p. 22. MONTEVERDE, Act. hort. Petropol. (1893), p. 123. IWANOWSKI, Verh. russ. Naturf. u. Ärzte, *12*, 269 (1910); Ber. Botan. Ges., *25*, 416 (1907); Biochem. Ztsch., *48*, 327 (1913). HAVELOCK, Proceed. Roy. Soc., *86*, 15 (1911). A. HERLITZKA, Biochem. Ztsch., *38*, 321 (1912); Kolloid-Ztsch., *11*, 171 (1912).

ist auch das Blattspektrum dafür ein Beweis, daß das Chlorophyll hier in kolloidaler Lösung in den Chloroplasten vorliegt.

Die spektrophotometrische Untersuchung der Blattpigmente ist ferner von mehreren Seiten, wie von TSWETT (1) und MARCHLEWSKI (1), dazu benützt worden, um den relativen Gehalt an den einzelnen Farbstoffen im Blatt zu eruieren. TSWETT schätzt auf Grund seiner Daten den Gehalt der Blätter an Chlorophyll a auf ungefähr fünfmal so groß wie an Chorophyll b. Die kolloidalen Eigenschaften der Blattpigmente hat besonders HERLITZKA näher geprüft. Wenn man Blätter mit Quarzsand verreibt, so ist das Chlorophyll in Form einer Emulsion als grün gefärbter Preßsaft zu erhalten. Hingegen führt Verreiben mit Kieselgur nicht zu diesem Ergebnis. Chlorophyll verhält sich im elektrischen Feld bei der Kataphorese elektronegativ. Auch das Verhalten bei Ausflockungsversuchen teilt es mit elektronegativen Kolloiden. Das ausgepreßte Chlorophyllkolloid zeigt natürlich weder für das bloße Auge Fluorescenz noch ultramikroskopisch eine Rotfärbung.

Die chemischen Eigenschaften der Chlorophyllmodifikationen. Die Untersuchungen von WILLSTÄTTER haben ergeben, daß die bislang ausschließlich übliche Herstellung der Chlorophyllfarbstoffe aus frischen Blättern keinerlei Vorteile bietet und die Verwendung reinen, vorsichtig getrockneten und fein gepulverten Materiales viel größere Farbstoffkonzentrationen in den Extrakten ermöglicht. Urticablätter sind wegen ihres hohen Chlorophyllgehaltes und ihrer relativen Armut an Chlorophyllase für die Chlorophylldarstellung besonders gut geeignet. Vorextraktion mit Petroläther oder Benzol entzieht dem Blattmehl eine ansehnliche Menge farbloser und gelber Begleitstoffe, ohne etwas vom Chlorophyll aufzunehmen. Hierauf kann man das Chlorophyll nach WILLSTÄTTER und HUG (2) entweder mit Alkohol oder Petrolätheralkohol in Lösung bringen und führt die grünen Farbstoffe nach dem KRAUSschen Entmischungsverfahren in Petrolätherlösung über, während die gelben Pigmente in der wässerigen Alkoholschicht zurückbleiben. Weitere Reinigung und Konzentrierung des Farbstoffes erzielt man durch Auswaschen mit wasserhaltigem Holzgeist. Wird nun der Methylalkohol aus der das reine Chlorophyll enthaltenden Petrolätherlösung vollständig herausgewaschen, so fällt das grüne Pigment in feinster Verteilung aus, da es in reinem Zustande in Petroläther unlöslich ist. Diese Darstellung ist binnen 1 Tag durchzuführen, weil sonst Zersetzungen eintreten: einmal schon durch die Chlorophyllasespaltung, dann aber durch tiefgreifende Spaltungsvorgänge, wobei bräunlich gefärbte Produkte entstehen. Sehr nützlich ist es, die Darstellung durch den Farbenumschlag zu kontrollieren, welchen unzersetzte Chlorophyllösungen vorübergehend auf Zusatz von Alkalilauge erfahren. Es tritt, wie MOLISCH (3) beobachtete, vorübergehend eine braune Färbung ein, die nach WILLSTÄTTER (4) auf der Bildung von lactamartigen Produkten beruhen dürfte. Erfolgt dieser Umschlag nicht mehr, so hat die Chlorophyllösung ihre ursprüngliche Beschaffenheit verloren und ist nicht mehr zu gebrauchen. Die erhaltenen Präparate stellen nun eine Mischung der beiden Chlorophyllmodifikationen dar, welche daraus abtrennbar sind. Da beide Farb-

---

1) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *25*, 396 (1907). MALARSKI u. MARCHLEWSKI, Biochem. Ztsch., *24*, 319 (1910). JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1263 u. 1266 (1912). — 2) WILLSTÄTTER u. HUG, Lieb. Ann., *380*, 177 (1911). — 3) H. MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *14*, 16 (1896). — 4) WILLSTÄTTER, Lieb. Ann., *382*, 135 (1911).

stoffe einander sehr nahe stehen und die Hauptreaktionen teilen, so soll zunächst eine Schilderung des Gemisches beider Pigmente gegeben werden. Die Präparate sind undeutlich krystallinisch, haben keinen scharfen Schmelzpunkt, in der Nähe von 100° gelegen; in Äther ist das Chlorophyll im Gegensatz zu den BORODINschen Krystallen äußerst leicht löslich, auch in Benzol sowie in alkoholhältigem Petroläther, während es in reinem Petroläther in der Kälte fast ganz unlöslich ist.

Diese Chlorophyllpräparate sind stets von konstantem Aschengehalt und die Asche besteht, wie WILLSTÄTTER (1) zuerst nachwies, aus reinem Magnesiumoxyd. Die Asche ist hingegen ganz frei von Alkalien sowie von Calcium und von Phosphor. Magnesia ist bereits von HOPPE-SEYLER in der Asche seiner unreinen Chlorophyllanpräparate gefunden worden, die auch stets Phosphorsäure enthielten.

Mit der Abwesenheit von Phosphor in reinem Chlorophyllfarbstoff erledigt sich die von HOPPE-SEYLER aufgestellte Hypothese, wonach das Chlorophyll Lecithincharakter haben solle, in negativem Sinne, und es haben die meisten Forscher (2), welche früher sich dieser Hypothese angeschlossen hatten, dieselbe endgültig aufgegeben. Nur STOKLASA (3) hält bis in die letzte Zeit an derselben fest, und glaubt, daß der Phosphorgehalt in seinen Chlorophyllpräparaten genügende Konstanz gezeigt hätte, um die Auffassung, daß es sich um adsorbierte Lecithinspaltungsprodukte handle, auszuschließen. STOKLASA hat sein Chlorophyllpräparat direkt als „Chlorolecithin" bezeichnet.

Die erste Einwirkung von Säuren auf die Chlorophyllfarbstoffe besteht nach WILLSTÄTTER (4) in der Eliminierung des Magnesiums, während Ätzalkalien das Chlorophyll in der Weise verändern, daß ein ungesättigter Alkohol abgespalten wird, während das Magnesium im Chlorophyllmolekül verbleibt. Denselben ungesättigten Alkohol der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O$, der den Namen Phytol erhielt, gewinnt man durch ganz gelinde Säurewirkung aus dem magnesiumfreien Säurespaltungsprodukt des Chlorophylls, welches somit Esternatur hat. Das Phytol bildet $^1/_3$ des Moleküls des natürlichen Chlorophylls.

Der magnesiumfreie und überhaupt aschenfreie Ester, welcher durch Säure, am besten kalte alkoholische Oxalsäurelösung, aus Chlorophyll entsteht, hat den Namen Phaeophytin erhalten. Phaeophytin ist eine wachsartige Substanz, deren dunkelolivbraune Lösungen nur schwach rot fluorescieren, welche aber leicht stark fluorescierende Lösungen von intensiv grüner Farbe durch Bildung komplexer Metallsalze, wie mit Zink, Eisen, Kupfer, liefert. Es ist auch gelungen das Magnesium wieder in das Phaeophytin einzuführen und neuerdings Chlorophyll herzustellen (5). Nach dem von WILLSTÄTTER (4) selbst angestellten Vergleich steht das Phaeophytin unstreitig von allen früher hergestellten Säurederivaten dem Chlorophyllan HOPPE-SEYLERS am nächsten, welches allerdings, wie

---

1) R. WILLSTÄTTER, Lieb. Ann., *350*, 48 (1906). — 2) Vgl. HILDT, MARCHLEWSKI u. ROBEL, Bull. Ac. Cracovie, (1908) *IV*, 261. TSWETT, Ber. Botan. Ges., *26a*, 214 (1908). — 3) STOKLASA, BRDLIK u. JUST, Ber. Botan. Ges., *26a*, 69 (1908). BRDLIK, Sitz.ber. Wien. Ak., *117*, I, 529 (1908). STOKLASA, BRDLIK u. ERNEST, Ber. Botan. Ges., *27*, 10 (1909). STOKLASA, Sitz.ber. Wien. Ak., *104*, I, 21 (1896); Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 520 (1897). — 4) WILLSTÄTTER, Lieb. Ann., *354*, 205 (1907). HOCHEDER, Diss. (München 1907). — 5) WILLSTÄTTER u. FORSÉN, Lieb. Ann., *396*, 180 (1913).

SCHUNCK und MARCHLEWSKI bereits früher nachgewiesen hatten (1), weit davon entfernt war, ein einheitliches Präparat darzustellen. Auch mit dem von SCHUNCK dargestellten Phyllogen soll Phaeophytin wesentlich zusammenfallen (2). Nach TSWETT (3) war FILHOL der Erste, der derartige dunkelgefärbte Säurederivate des Chlorophylls hergestellt hat.

Für WILLSTÄTTER hatte sein Phaeophytinpräparat vor allem eine Bedeutung als leicht herzustellendes Rohmaterial bei der Bereitung jenes ungesättigten Alkohols, der sowohl im Chlorophyll als im Phaeophytin in Esterbildung vorliegt, des Phytols. Phytol ist ein ungesättigter einwertigter Alkohol, dessen Analysen zu der Formel $C_{20}H_{40}O$ führten, ein farbloses Öl, von der Dichte 0,852. Bei der Destillation erleidet die Substanz, wie man durch die Oxydation mit Chromsäure erfährt, eine Umlagerung. Es entsteht aus dem rohen als α-Phytol bezeichneten Körper ein Keton $C_{15}H_{30}O$, während das durch Destillation umgelagerte Phytol ein Keton $C_{13}H_{26}O$ lieferte. Somit muß man im natürlichen Phytol die Äthylenbindung zwischen dem 5. und 6. Kohlenstoffatom, beim β-Phytol aber zwischen dem 7. bis 8. C-Atom annehmen. Die Konstitution des natürlichen Phytols ist nach WILLSTÄTTER (4):

$$\begin{array}{ccccccccccccccccccc} CH_3 & \cdot & CH & \cdot & CH & \cdot & CH & \cdot & CH & \cdot & CH & \cdot & CH & \cdot & C & : & C & \cdot & CH \cdot CH_2OH \\ & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3. \end{array}$$

Phytol ist im Chlorophyll aller untersuchten Pflanzen enthalten und kommt beiden Chlorophyllmodifikationen zu. Die Phytolbestimmung wurde von WILLSTÄTTER mittels Verseifung durch methylalkoholische Kalilauge vorgenommen (5). Aus dem Verseifungsgemisch erhält man das Phytol durch Ausäthern, Waschen mit Lauge und Salzsäure und Trocknen mit Natriumsulfat rein. Unzersetztes natürliches Chlorophyll enthält konstant 30% an Phytol. Ist die Phytolzahl geringer, so ist ein Teil des ursprünglichen Farbstoffes bereits gespalten.

Auch der weitere Säureabbau des Chlorophylls ist durch die Unteruchungen WILLSTÄTTERS wesentlich aufgeklärt worden. FRÉMY war der erste Forscher, dem es gelungen war, durch Behandlung von Blätterauszug mit salzsaurem Äther eine Spaltung in zwei Fraktionen zu erzielen (1860). Er erhielt einen gelbbraunen in Äther löslichen Farbstoff, den er Phylloxanthin nannte, und einen im Alkohol verbleibenden blaugrünen, das Phyllocyanin. Beide Stoffe wurden in der Folge besonders durch SCHUNCK und MARCHLEWSKI (6) studiert. Bezüglich des Phylloxanthins gelang es bis in die neueste Zeit nicht, die großen Schwierigkeiten der Abtrennung von Beimengungen zu besiegen. Aus dem Phyllocyanin wurden in der Folge

---

1) SCHUNCK, Ber. Chem. Ges., *13*, 1881 (1880). MARCHLEWSKI, Journ. prakt. Chem., *61*, 47 (1900); Lieb. Ann., *395*, 194 (1913). — 2) HILDT, MARCHLEWSKI u. ROBEL, Biochem. Ztsch., *10*, 131 (1908); Bull. Ac. Krakau, (1908) *IV*, 261. — 3) TSWETT, Biochem. Ztsch., *10*, 404 (1908). — 4) WILLSTÄTTER, HOCHEDER u. HUG, Lieb. Ann., *371*, 1 (1910). WILLSTÄTTER, MAYER u. HÜNI, Ebenda, *378*, 73 (1910); Handb. d. biochem. Arb.meth. v. Abderhalden, *2*, 705 (1910). — 5) WILLSTÄTTER, HOCHEDER u. HUG, Lieb. Ann., *371*, 1 (1909). — 6) SCHUNCK, Proceed. Roy. Soc., *38*, 336; *39*, 348; *42*, 184; *50*, 302 (1892); Ber. Chem. Ges., *25*, Ref. 438 (1892). MARCHLEWSKI, Chemie d. Chloroph. (1895), p. 24; Journ. prakt. Chem., *61*, 47 (1900); Lieb. Ann., *284*, 81 (1895). TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chloroph. (1884).

krystallinische Präparate gewonnen, welche als dunkelblaue flockige Fälllung erhalten werden, wenn man nach Ausschütteln des Phylloxanthins mit salzsaurem Äther den grüngefärbten Alkohol mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt. WILLSTÄTTER (1) brachte an der Säureeinwirkungsmethodik wesentliche Verbesserungen an, indem er auf die früher ausschließlich angewendete Kontrolle durch Spektralanalyse verzichtete, und die verschieden stark ausgeprägten basischen und sauren Eigenschaften der Abbauprodukte bei der Abtrennung benützte. Wenn man zunächst die Säurewirkung nur bis zur Bildung chlorophyllanartiger Derivate, Phaeophytin, fortschreiten läßt, und dann eine Verseifung durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge einschaltet, so gewinnt man zweierlei Verbindungen, die WILLSTÄTTER als Phytochlorine und Phytorhodine unterschied. Die ersteren bilden bei neutraler Reaktion olivgrüne bis grüne Lösungen, während die Phytorhodine schön rot gefärbt sind. In saurer Lösung sind beiderlei Verbindungen blaugrün gefärbt. In der Folge zeigte es sich, daß, je gleichartiger beim Trocknen und Extrahieren des Materiales sowie bei den Aufspaltungen vorgegangen wurde, von diesen Verbindungen immer deutlicher zwei in den Vordergrund traten, die früher als Phytochlorin e und Phytorhodin g bezeichnet worden waren. Auch das Mengenverhältnis dieser Derivate war ein konstantes, so daß sich WILLSTÄTTER nicht mehr der Ansicht verschließen konnte, daß diese Derivate aus verschiedenen Chlorophyllkomponenten hervorgehen (2). Das Phytochlorin stammt aus dem blaugrünen Chlorophyll a, das Phytorhodin aus dem gelbgrünen Chlorophyll b. Die beiden Substanzen stehen sich nach ihrer Zusammensetzung sehr nahe, und das Phytorhodin ist nur um 2 O-Atome reicher. Mit Vorbehalt werden die Formeln in der folgenden Zusammensetzung gegeben (3):

Phytochlorin e $C_{34}H_{34}O_5N_4$
Phytorhodin g $C_{34}H_{34}O_7N_4$

Die Aufklärung des Phylloxanthins und Phyllocyanins ist von TSWETT (4) dahin gegeben worden, daß das Phylloxanthin wahrscheinlich unverändertes Chlorophyllan aus dem Chlorophyll b ist, während das Phyllocyanin ein Gemenge von Derivaten aus dem Chlorophyll a darstellt. So viel ist wohl sicher, daß auch diese Scheidung auf die Derivate aus den beiden präformierten Chlorophyllkomponenten zu beziehen ist.

Da man dieselben Säurespaltungsprodukte auch aus dem krystallisierten Chlorophyll nach Borodin, welches nach WILLSTÄTTER nunmehr als Äthylchlorophyllid, nach Abspaltung des Phytols durch die Chlorophyllase und Eintritt eines Äthoxyls, zu bezeichnen ist, erhält, so muß auch das krystallisierte Chlorophyll, wie es TSWETT bereits vor längerer Zeit behauptet hatte, aus Derivaten beider Chlorophyllkomponenten bestehen. Diese „Metachlorophylline" α und β, wie sie TSWETT bezeichnet hatte, werden nun die Bezeichnungen Äthylchlorophyllid a und Äthylchlorophyllid b zu erhalten haben. Aus den Analysen von WILLSTÄTTER und STOLL berechnen sich für die entsprechenden beiden Methylderivate die Formeln:

---

1) WILLSTÄTTER u. MIEG, Lieb. Ann., *350*, 1 (1906). W. MIEG, Diss. (München 1906). — 2) WILLSTÄTTER u. M. ISLER, Lieb. Ann., *380*, 154 (1911). — 3) WILLSTÄTTER u. UTZINGER, Lieb. Ann., *382*, 132 (1911). — 4) TSWETT, Biochem. Ztsch., *6*, 373 (1907); *10*, 404 (1908). MALARSKI u. MARCHLEWSKI, Ebenda, *7*, 282 (1907); *27*, 246 (1910); *43*, 234 (1912); Anzeig. Akad. Krakau (1909), Nr. 8, p. 557; Ber. Chem. Ges., *41*, 453 (1908). TSWETT, Ebenda, p. 1352. MARCHLEWSKI, Ebenda, *45*, 24 (1912). MARCHLEWSKI u. MARSZALEK, Biochem. Ztsch., *35*, 413 (1911).

Methylchlorophyllid a $C_{36}H_{37}O_{5\frac{1}{2}}N_4Mg$
Methylchlorophyllid b $C_{36}H_{35}O_{6\frac{1}{2}}N_4Mg$

So wie das amorphe Chlorophyll oder das natürliche Phytylchlorophyllid bei gelinder Säureeinwirkung das Phäophytin unter Abspaltung von Mg ergibt, so erhält man aus den BORODINschen Krystallen bei der Einwirkung kalter alkoholischer Oxalsäure das magnesiumfreie Äthylphäophorbid. Ferner ist zu erwähnen, daß das BORODINsche krystallisierte Chlorophyll oder Äthylchlorophyllid außer der Äthylgruppe eine Methoxylgruppe enthält, die infolgedessen auch im natürlichen Chlorophyll und in dessen an Phytol gebundenen Stammkörper, dem Chlorophyllid, angenommen werden muß. Die in Chlorophyllid an Methoxyl gebundene restierende Gruppe nennt WILLSTÄTTER Chlorophyllin. Sie ist eine Tricarbonsäure, von deren Carboxylgruppen je eine an Phytol und Methoxyl gebunden ist, während eine frei ist:

Chlorophyllin $(C_{31}H_{29}N_4Mg)\ (COOH)_3$

Entsprechend ist als Phäophorbin die magnesiumfreie tricarbonsäureartige Stammsubstanz zu bezeichnen, die im Phäophytin an Phytol und an Methoxyl gebunden anzunehmen ist:

Phäophorbin $(C_{31}H_{31}N_4)\ (COOH)_3$

Die Mg-freie Stammgruppe des Chlorophylls nennt WILLSTÄTTER den Phytochrominkern. Weiter ist der Säureabbau des Chlorophylls einstweilen nicht gelangt. Erwähnt sei nur noch, daß die Untersuchungen von WILLSTÄTTER den erneuten Beweis dafür erbracht haben, daß der Chlorophyllfarbstoff frei von Eisen ist. Die älteren Angaben über Eisengehalt des Chlorophylls (1), welche bereits durch MACCHIATI, sowie besonders MOLISCH und auch STOKLASA entkräftet worden waren (2), sind somit als definitiv widerlegt zu betrachten.

Wenn man die alkoholische Chlorophyllösung mit Ätzalkali in der Kälte behandelt, so entstehen schön grüne wasserlösliche Chlorophyllderivate, deren Lösungen keine Spur von Fluorescenz zeigen. Nachdem sich in neuerer Zeit HANSEN, TSCHIRCH, GUIGNET (3) und andere Forscher mit dem Studium dieser Veränderungen befaßt hatten, wurde von SCHUNCK (4) für ein daraus gewonnenes und analysiertes Präparat die Benennung Alkachlorophyll angewendet. Es ist nicht erwähnt, ob diese Substanz magnesiumhaltig war. Genauer definiert wurde durch WILLSTÄTTER (5) ein anderes Präparat von 2,3—2,6 % Magnesiumgehalt, welches ursprünglich den Namen Chlorophyllin als Repräsentant einer Körperklasse erhielt und sich als gutes Ausgangsmaterial für weitere interessante Alkaliabbauprodukte des Chlorophylls erwies. Das Alkachlorophyll hält WILLSTÄTTER für ein Gemisch der in der Kälte und

1) VERDEIL, Compt. rend., *47*, 442 (1858). PFAUNDLER, Lieb. Ann., *155*, 43. E. N. HORFORD, Sitz.ber. Wien. Ak., *67*, 436 (1873). WIESNER, Entstehung d. Chlorophylls (1877), p. 19. — 2) MACCHIATI, Chem. Zentr. (1888), *II*, 1083. MOLISCH, Die Pflanze in ihr. Bezieh. z. Eisen (1892), p. 81. STOKLASA, Sitz.ber. Wien. Ak., *104*, I, 21 (1896). — 3) A. HANSEN, Die Farbstoffe d. Chlorophylls, p. 41 (Darmstadt 1889). TSCHIRCH, Untersuchungen (1884). GUIGNET, Compt. rend., *100*, 434 (1885). — 4) SCHUNCK, Proceed. Roy. Soc., *44*, 448 (1888); *50*, 312 (1891); Ann. of Botan., *3*, 99 (1889). MARCHLEWSKI, Proceed. Roy. Soc., *57*, 314 (1895); Lieb. Ann., *284*, 81 (1894); Biochem. Ztsch., *16*, 1 (1909). — 5) WILLSTÄTTER, Lieb. Ann., *350*, 57 (1906).

in der Wärme entstehenden Chlorophylline. Auch das von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (1) aus Alkachlorophyll dargestellte und als Phyllotaonin bezeichnete Abbauprodukt hat sich in der Folge nicht als ein einheitliches Präparat erwiesen.

Die Bindung des Magnesiums im Chlorophyllin zerfällt nach WILLSTÄTTER auch dann nicht, wenn man den Farbstoff mit alkoholischem Kali erhitzt. Hierbei entstehen krystallisierende, stark fluorescierende Abbauprodukte, die WILLSTÄTTER in die Gruppe der „Phylline" zusammenfaßt (2). Zunächst wird eine blaue, rot fluorescierende Substanz gebildet, die als Glaukophyllin bezeichnet wurde, später tritt ein rotes Derivat als Hauptprodukt auf, welches zunächst studiert und als Rhodophyllin bezeichnet wurde. Die Phylline haben ebenso wie das Chlorophyllin Säurecharakter. Während aber Chlorophyllinkalium bei der Methylierung einen Trimethylester liefert, erhält man aus Glauko- und Rhodophyllin Dimethylester; es werden somit diese beiden Phylline Dicarbonsäuren sein, und bei ihrer Entstehung muß CO_2 abgespalten werden. Die Analysen ergaben, daß beide Phylline derselben Formel entsprechen: $C_{33}H_{34}N_4O_4Mg$. Durch Säurebehandlung wird das Mg aus den Phyllinen abgespalten. Die auffallendste Reaktion des Rhodophyllins ist die Veränderung bei Zufügen von Eisessig. Es tritt eine Trübung durch einen krystallinischen violetten Niederschlag ein, welcher aus einem Mg-freien Derivat besteht, das in die Reihe der Porphyrine gehört und anfangs als Alloporphyrin bezeichnet, später Rhodoporphyrin benannt wurde. Aus Glaukophyllin entsteht in analoger Weise das Glaukoporphyrin. Das Mg kann in den Phyllinen sehr leicht durch ein anderes mehrwertiges Metall ersetzt werden, so durch Zink oder Kupfer. Weitere Behandlung der genannten zweibasischen Phylline mit alkoholischem Kali bei 200° führt zu nochmaliger CO_2-Abspaltung und zur Bildung einer Monocarbonsäure aus der Reihe der Phylline, die den Namen Pyrrophyllin erhielt. Bei noch weiterem Erhitzen erscheint ein zweites, dem Pyrrophyllin isomeres Derivat, das Phyllophyllin. Auch diese Derivate sind noch Mg-haltig, geben aber das Mg schon leicht ab. Die Abspaltung der Carboxyle ohne Verlust des Mg zeigt uns, daß das Mg nicht in dieser Bindung vorhanden ist. Es muß vielmehr an den Stickstoff in ähnlicher Weise gebunden sein, wie man sich das Eisen in den Hämatinsäuren gebunden zu denken hat (3).

```
C—C‾‾‾‾‾‾‾‾C‾‾‾‾‾‾‾‾C—C
·    >N           N<  ·   ·
C—C     \        .    C—C
         > Mg :
C—C     /        .    C—C
·    >N           N<  ·   ·
C—C________C________C—C
```

Wie erwähnt ist die eine Carboxylgruppe im natürlichen Chlorophyll durch Methoxyl, die andere durch Phytol abgesättigt. Die dritte ist, wie WILLSTÄTTER ausgeführt hat, in lactamartiger Bindung mit einer NH-Gruppe. Wenn man Alkali auf Chlorophyll einwirken läßt, so dürfte die vorüber-

---

1) SCHUNCK, l. c. MARCHLEWSKI, Chemie d. Chlorophylls (1895). KOZNIEWSKI u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., *355*, 216 (1907); Akad. Krakau, (1908) *IV*, 247. MARCHLEWSKI, Biochem. Ztsch., *10*, 472 (1908). MALARSKI u. MARCHLEWSKI, Biochem. Ztsch., *21*, 523 (1909); *28*, 48 (1910); *42*, 219 (1912). — 2) WILLSTÄTTER u. PFANNENSTIEL, Lieb. Ann., *358*, 205 (1907). — 3) R. WILLSTÄTTER u. FRITZSCHE, Lieb. Ann., *371*, 33 (1910).

gehende Braunfärbung mit einer Lösung dieser Lactamverbindung verbunden sein, worauf sich eine neue alkalibeständige Ringbildung aus einer durch Verseifung freigewordenen Carboxylgruppe unter Grünfärbung herstellt.

Durch die Bildung der rotgefärbten Porphyrine, die zuerst von HOPPE-SEYLER (1) in seiner Dichromatinsäure bekannt geworden sind, tritt das Chlorophyll in nahe Beziehung zu dem Blutfarbstoff. Die zweibasischen und einbasischen Porphyrine entstehen offenbar aus den Mg-haltigen Phyllinen durch Ersatz von Mg durch 2 H-Atome, und ihre Formeln werden dementsprechend lauten für:

Glauko- und Rhodoporphyrin: $C_{33}H_{36}O_4N_4$
Pyrro- und Phylloporphyrin: $C_{32}H_{36}O_4N_4$

Es ist schließlich auch gelungen aufzuklären, wieso zwei isomere einbasische Porphyrine entstehen. Es ist dies auf die Existenz zweier isomerer Chlorophylline zurückzuführen, von denen das eine mit Alkali in der Kälte entsteht, das andere, Isochlorophyllin genannt, jedoch nur in der Hitze. Nur aus dem letzteren geht Phylloporphyrin über Phyllophyllin hervor, während das erstere Pyrrophyllin und Pyrroporphyrin liefert. Zu bemerken ist noch, daß sich beide natürlich vorkommenden Chlorophyllmodifikationen zu demselben Pyrroporphyrin abbauen ließen, ohne daß sich Differenzen bezüglich der Intermediärprodukte hätten feststellen lassen.

Durch die Untersuchungen von HOPPE-SEYLER und später besonders durch NENCKI und ZALESKI (2) weiß man, daß aus der Farbstoffkomponente des Blutpigmentes, dem Hämin, durch Behandlung mit Säure, am besten BrH, sich zwei Stoffe ohne Eisengehalt darstellen lassen, die sich den pflanzlichen Porphyrinen aus Chlorophyll unmittelbar anreihen. Dies ist das Hämatoporphyrin $C_{34}H_{38}O_6N_4$ und das Mesoporphyrin $C_{34}H_{38}O_4N_4$. Da man nach MARCHLEWSKI (3) durch Oxydation des Phylloporphyrins mit Chromsäure nach der Methode von KÜSTER (4) zur Hämatinsäure in ihrer stickstoffreien Form gelangt, so ist an der wirklichen Verwandtschaft der tierischen und pflanzlichen Porphyrine nicht zu zweifeln, und Blattfarbstoff und Blutfarbstoff stehen in interessanter und naher Beziehung. Es ist durch KÜSTER gezeigt worden, daß bei der Oxydation von Hämin oder Hämatoporphyrin zwei Hämatinsäuren entstehen, von denen die eine das Imid, die andere das Anhydrid der dreibasischen Säure darstellt, die die Konstitution der 1-Methyl-2-Carboxäthyl-Maleinsäure besitzt.

```
        CH3—C—C═O                      CH3—C—CO
            ‖   \                          ‖     \
            ‖    NH                        ‖      O
            ‖   /                          ‖     /
HO2C—CH2—CH2—C—C═O          HO2C—CH2—CH2—C—CO
```

1) HOPPE-SEYLER, l. c. Ferner SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., *284*, 81 (1895). Zinkphylloporphyrin: MARCHLEWSKI, Ebenda, *372*, 252. WILLSTÄTTER, Ebenda, p. 253 (1910). MARCHLEWSKI, Ebenda, *388*, 63 (1912). MARCHLEWSKI u. PIASECKI, Acad. Cracovie, (1908) *III*, 127. MARCHLEWSKI u. ROBEL, Biochem. Ztsch., *32*, 204 (1911); *39*, 6 u. 59 (1912). Ein häminartiges eisenhaltiges Derivat von Phylloporphyrin wurde dargestellt als „Phyllohämin" von MARCHLEWSKI u. ROBEL, Ebenda, *34*, 275 (1911); Ber. Chem. Ges., *41*, 847 (1908); *45*, 816 (1912). — 2) HOPPE-SEYLER, Med.-chem. Untersuch., *IV*, 544 (1871). NENCKI u. SIEBER, Arch. exp. Pathol., *24*, 430 (1888); Monatsh. Chem., *9*, 115; *10*, 568. NENCKI u. ZALESKI, Ztsch. physiol. Chem., *30*, 390 (1900). ZALESKI, Ebenda, *37*, 59 (1902). MERUNOWICZ u. ZALESKI, Akad. Krakau (1907), p. 633. — 3) MARCHLEWSKI, Bull. Acad. Cracovie (1902), p. 1; Biochem. Ztsch., *3*, 320 (1907); Chemie d. Chlorophylle (1909), p. 124. — 4) KÜSTER, Lieb. Ann., *315*, 207 (1900); *345*, 1 (1905); Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *2*, 628 (1910).

Durch CO_2-Abspaltung geht aus diesem Imid das Methyläthylmalein-

imid
$$\begin{array}{rl} CH_3-C-C=O & \\ | \quad\;\; & \rangle NH \\ CH_3-CH_2-C-C=O & \end{array}$$
hervor. KÜSTER nimmt an, daß drei, oder sogar vier Moleküle Hämatinsäure aus ebenso vielen Pyrrolkernen des Hämins gebildet werden. Nach PILOTY (1) aber sollen nur zwei Moleküle Hämatinsäure entstehen. Nach den Untersuchungen von WILLSTÄTTER (2) liefert Porphyrin aus Chlorophyll ein Molekül Hämatinsäure, und Maleinimid in einer Menge, die der Entstehung aus zwei Pyrrolkernen entspricht; es müssen somit mindestens zwei von den vier Pyrrolkernen in den Porphyrinen aus Chlorophyll und Hämin verschieden sein.

Die Isolierung der Pyrrolkerne selbst wurde durch NENCKI und ZALESKI (3) zuerst beim Hämin durch dessen Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid erreicht, nachdem schon HOPPE-SEYLER die Rotfärbung eines mit HCl befeuchteten Fichtenspanes durch Abbauprodukte des Hämatins gesehen hatte. NENCKI und MARCHLEWSKI (4) haben hierauf auch die bedeutungsvolle Tatsache aufgefunden, daß man die als „Hämopyrrol" bezeichnete Substanz auch durch Reduktion von Chlorophyllderivaten erhalten kann. Die neuen Arbeiten von KÜSTER, MARCHLEWSKI, PILOTY, H. FISCHER (5) haben erwiesen, daß dieses Hämopyrrol ein Gemisch verschiedener Pyrrolbasen ist, und das Pyrrolgemisch aus Chlorophyllderivaten stimmt nach WILLSTÄTTER mit dem Pyrrolgemisch aus Hämin wesentlich überein, nachdem schon nach MARCHLEWSKIs Erfahrungen über Azoverbindungen aus Chlorophyllpyrrol und Hämopyrrol zu vermuten war, daß mindestens ein Bestandteil beiden Pyrrolgemischen gemeinsam ist. Ursprünglich hatte man das Hämopyrrol beiderlei Provenienz als Methylpropylpyrrol erklärt, doch war diese Ansicht schon durch die Auffindung des Methyläthylmaleinimids unter den Oxydationsprodukten unwahrscheinlich geworden, und die Auffindung von Methyläthyl-Substitutionsprodukten in Hämopyrrol stand zu erwarten. Nach WILLSTÄTTER und ASAHINA ist nun das früher für einheitlich gehaltene Chlorophyllpyrrol ein Gemisch von drei Basen. Die eine, das Phyllopyrrol, ist an allen vier Kohlenstoffen substituiert, und gibt keine der Farbenreaktionen des Pyrrolgemisches; ihre Zusammensetzung ist $C_9H_{15}N$ (6). Die beiden anderen isolierten Pyrrolbasen sind isomer und entsprechen der Zusammensetzung $C_8H_{13}N$. Sie wurden als Hämopyrrol und Isohämopyrrol bezeichnet und sind beide Dimethyl-äthylpyrrole:

---

1) PILOTY, Lieb. Ann., *366*, 237 (1909). — 2) WILLSTÄTTER u. ASAHINA, Ebenda, *373*, 227 (1910); Ber. Chem. Ges., *44*, 3707 (1911). — 3) NENCKI u. ZALESKI, Ber. Chem. Ges., *34*, 997 (1901). — 4) NENCKI u. MARCHLEWSKI, Ebenda, p. 1687. — 5) W. KÜSTER, Ber. Chem. Ges., *40*, 2017 (1907); *43*, 370 u. 2960 (1910); *45*, 1935 (1912); Lieb. Ann., *346*, 1 (1906); Ztsch. physiol. Chem., *54*, 501; *55*, 505 (1908); *82*, 463 (1912). O. PILOTY, Ber. Chem. Ges., *42*, 3253, 3258, 4693 (1909); *43*, 489 (1910); *45*, 2595, 3749 (1912); *46*, 1008 (1913); Lieb. Ann., *366*, 237 (1909); *392*, 215 (1912). MARCHLEWSKI: Ztsch. physiol. Chem., *45*, 466 (1905); *47*, 331 (1906); *51*, 466 (1907); *56*, 316 (1908); *61*, 276 (1909); *81*, 86 (1912); Biochem. Ztsch., *10*, 437 (1908); *22*, 464 (1909); *21*, 548 (1909); Ber. Chem. Ges., *43*, 259 (1910); *45*, 453 (1912); Akad Krakau, *8*, 555 u. 583 (1909). H. FISCHER u. BARTHOLOMÄUS, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 478 (1912); *84*, 262 (1913); Ber. Chem. Ges., *44*, 3313 (1911); *45*, 466 u. 1979 (1912); *46*, 511 (1913). L. KNORR u. HESS, Ber. Chem. Ges., *45*, 2626 (1912). — 6) Synthese von Phyllopyrrol: H. FISCHER u. BARTHOLOMÄUS, Ber. Chem. Ges., *45*, 466 (1912). COLACICCHI, Atti Acc. Linc. (5), *21*, I, 489 (1912). H. FISCHER u. A. HAHN, Ztsch. physiol. Chem., *84*, 254 (1913).

```
                CH3·C——C·CH2·CH3                           CH3·C——C·CH2·CH3
                    ||    ||                                   ||    ||
Hämopyrrol:       HC    C·CH3        Isohämopyrrol:   CH3·C    CH
                    \  /                                        \  /
                     NH                                          NH

                                  CH3·C——C·CH2·CH3
                                      ||    ||
               Phyllopyrrol:      CH3·C    C·CH3
                                       \  /
                                        NH
```

Weil sich nach H. Fischers und Pilotys Untersuchungen bei der Reduktion von Blutfarbstoff noch weitere Pyrrolderivate ergaben, so ist zu erwarten, daß auch die Reihe der aus den Chlorophyllderivaten darstellbaren Pyrrolbasen mit den drei erwähnten noch nicht erschöpft ist.

Da die Untersuchungen auf diesem so interessanten Gebiete der Reduktionsprodukte von Chlorophyll und Hämin gerade jetzt in vollem Flusse begriffen sind, so ist es noch nicht zeitgemäß, auf die Fragen des Zusammenhanges der pyrrolartigen Endprodukte mit den größeren Komplexen in den Farbstoffen einzugehen. Was die Ableitung der Pyrrolgruppen überhaupt betrifft, so hat die Ansicht Pilotys viel für sich, daß Eiweißspaltungsprodukte, und zwar das Tryptophan, diese Gruppierung liefern, und das Chlorophyll somit seine Entstehung von Eiweißspaltungsprodukten nimmt. Sicher dürfte wohl sein, daß sich die Bildung der Pyrrolbasen unter CO_2-Abspaltung aus Pyrrolcarbonsäuren vollzieht. Ein Präparat solcher Säuren ist von Piloty als „Phonopyrrolcarbonsäure" bezeichnet worden und dürfte eine Säure der nachstehenden Zusammensetzung enthalten haben:

```
CH3·C————C·CH2·CH2·COOH
    ||        ||
CH3·C—NH—CH
```

Zwei Pyrrolkerne sind noch in der durch Piloty isolierten Pyrrolidinsäure beisammen, die unter dem Namen Hämatopyrrolidincarbonsäure beschrieben worden ist:

```
                        CH2 · COOH
                         |
CH3·C————C—CH—C—NH—C·CH3
    ||        ||       ||       ||
CH3·C—NH—CH H3C—C————C·CH2·CH3
```

Im Hämatoporphyrin und in den aus Chlorophyll darstellbaren Porphyrinen müssen zwei solcher Komplexe in einer noch näher zu bestimmenden Weise miteinander verbunden sein.

Aus allem ist zu ersehen, daß sich die beiden Chlorophyllkomponenten oder Phytylchlorophyllide in ihrem wesentlichen chemischen Aufbau nicht unterscheiden. Der Unterschied liegt nach Willstätter (1) nur in einem Plus an 1 Atom Sauerstoff im Chlorophyllid b, gegenüber dem wasserstoffreicheren Chlorophyllid a. Die von Willstätter aufgestellten Formeln für die beiden Chlorophylle sind:

Phytylchlorophyllid a: $C_{32}H_{30}ON_4Mg \cdot (COOCH_3) \cdot (COO \cdot C_{20}H_{39}) + \frac{1}{2} H_2O$,
Phytylchlorophyllid b: $C_{32}H_{28}O_2N_4Mg \cdot (COOCH_3) \cdot (COO \cdot C_{20}H_{39})$.

---

1) Willstätter u. M. Isler, Lieb. Ann., *390*, 269 (1912).

Phytylchlorophyllid a hat in der sichtbaren Region des Spektrums nach WILLSTÄTTER (1) sieben scharf getrennte Absorptionsbänder neben der Endabsorption. Am stärksten tritt je ein Band im Rot, Indigblau und Violett hervor, im Gelb und Grün liegen schwächere Streifen. Das Spektrum von Phytylchlorophyllid b besteht aus neun Bändern. Das Band im Rot und jenes im Orange ist hier in zwei Bänder geteilt, im Grün liegt ein schmaler und schwächerer Streifen, die Absorption im Blau ist sehr intensiv. Sodann wurde im äußersten Rot ein ganz undeutliches Band gesehen, von dem es noch zweifelhaft ist, ob es dem reinen Chlorophyllid b eigentümlich ist. Die nachstehende Tabelle enthält die von WILLSTÄTTER beschriebenen spektroskopischen Befunde bei beiden Chlorophylliden im Detail angeführt:

(Siche Tabelle S. 578.)

Da nunmehr in der Konstitution der Chlorophyllide die Funktion des Mg, der vier N-Atome sowie die Existenz von drei Carboxylgruppen völlig aufgeklärt sind, so darf man wohl erwarten, in absehbarer Zeit die Konstitutionsformel in den wesentlichen Grundzügen sichergestellt zu sehen, wozu vielleicht die genauere Kenntnis des Hämins erheblich beitragen wird.

Somit lassen sich eine Reihe von älterer Hypothesen über die chemische Natur des Chlorophyllfarbstoffes derzeit endgültig ablehnen. Dies gilt einmal für die Ansicht, daß Chlorophyll eine glucosidische Substanz sei, wie früher öfters behauptet worden ist (2), sodann aber auch für die bis in die jüngste Zeit auch in einigen ausgezeichneten physiologischen Werken vertretene Ansicht, daß das Chlorophyll zu den Eiweißkörpern zu zählen sei (3). Auf andere gänzlich unbegründete Anschauungen zur Chlorophyllchemie brauchen wir nicht mehr einzugehen (4).

Während nach den Untersuchungen von MONTEVERDE und LUBIMENKO (5) der grüne Farbstoff reifer Samen in den meisten Fällen mit Chlorophyll identisch ist, erwies sich das Pigment der inneren Samenhülle bei den Cucurbitaceen spektroskopisch vom Chlorophyll verschieden, indem es ein Spektrum zeigt, welches mit jenem des später zu erwähnenden Protochlorophylls identisch ist. Beim Absterben der Zellen verändert das Pigment seine optischen Eigenschaften, jedoch kann man durch rasches Erhitzen der Samenhüllen das Pigment fixieren, so daß es auch nach dem Trocknen der Samenhüllen seine Eigenschaften nicht mehr ändert. Die genannten Autoren nennen den Farbstoff Chlorophyllogen, weil er mit der Chlorophyllbildung im Zusammenhang stehen soll.

Eine für physiologische Zwecke geeignete quantitative Bestimmungsmethode ist für Chlorophyll noch auszuarbeiten. Seit TIMIRIAZEFF (6) zuerst die spektrophotometrische Methodik zu diesem Zweck verwendet hat, sind wiederholt Versuche in dieser Richtung, zuletzt von TSWETT und von

1) WILLSTÄTTER, STOLL u. UTZINGER, Lieb. Ann. *385*, 156 (1911). — 2) Z. B.: SCHUNCK, Proceed. Roy. Soc., *26*, 183 (1884). SACHSSE, Chem. Zentr. (1884), p. 113. DE WILDEMAN, Just Jahresber. (1887), *I*, 198. GRIFFITHS, Chem. News, *49*, 237 (1884). — 3) Die von TSWETT, Compt. rend., *129*, 607 (1899); Botan. Zentr., *81*, 81 (1900); *89*, 120 (1902), früher vertretene Ansicht, daß das Chlorophyll ein grüngefärbter Eiweißkörper „Chloroglobin" sei, war unzureichend gestützt und ist von ihrem Autor selbst aufgegeben worden. Vgl. MONTEVERDE, Script. Bot. Horti Petropol., Fasc. 15. — 4) Vgl. 1. Aufl., *I*, 464. — 5) MONTEVERDE u. LUBIMENKO, Bull. Jard. imp. Pétersb., *9*, 27 (1909). LUBIMENKO, Compt. rend., *142*, 1432 (1906). — 6) TIMIRIAZEFF, Just Jahresber. (1881), *I*, 60.

Chlorophyllkomponente a.

Schicht in mm	0,0431 g in 1 l Äther (1/1000 Mol in 20 l)							
	0,5	2,5	5	10	20	40	80	160
Band I	666..657	669—655	672—652	675—648	678—643	680—637.625	684—596.587	
„ II	—	619 | 605	621 . 604	623..603	624...601	625 — — 600		687—556.544
„ III	—	—	585—572	585 . 570	586..565	586...564	587—561	
„ IV	—	—	—	—	539 . 524	539..523	541...521	544 — — 518
„ V	—	—	—	—	504 | 499	504 | 489	504 . 488	505...487
„ VI	—	462 | 455	464 . 454	465 . 453	466...453.446			
„ VII	436..428	439—427	442—	444—	446—	471	473—	476—
Endabsorption	410—	....415 —				468—		

Chlorophyllkomponente b.

Schicht in mm	0,0431 g in 1 l Äther (1/1000 Mol in 20 l)							
	0,5	2,5	5	10	20	40	80	160
Schatten	—	—	—	—	um 685	um 685	693.685	694..684
Band I	—	665 | 660	666.660	666..660.651	669...659..	672—625	675—619	
„ II	646 | 640	648..638	649 — — 637	651—635	654—630			
„ III	—	—	—	—	614 | 610	614 | 609	615...609	678—556 — —
„ IV	—	—	—	599.585	600..584	600...582	601 — — 581	551—524
„ V	—	—	—	—	572 | 560	570.558	574...559	
„ VI	—	—	—	—	546 . 530	547...530	549...530	
„ VII	—	—	—	—	507 | 497	507.485		
„ VIII	464...449	468—447.433	471—444..				509.492 —	509...499
„ IX	432 | 428	433..428.407	433 — — 422	485.475 —	487.480 —	485—		
Endabsorption	—	407—	409—					

Marchlewski und Jacobson (1), unternommen worden. Von den chemischen Verfahren wird wohl die von Willstätter angegebene Methode der Phytolbestimmung sich zur Chlorophyllbestimmung erweitern lassen, da etwa 33% des nativen Farbstoffes an Phytol geliefert werden. Das von Hansen (2) benutzte Verfahren der bloßen Äther-Alkohol-Extraktion nach Verseifen der alkoholischen Farbstofflösung, ist sicher zu ungenau. Tschirch (3) wendete die Darstellung von Phyllocyaninzinkacetat zur Chlorophyllbestimmung an. Die von diesen Autoren erhaltenen Werte scheinen alle viel zu hoch zu sein. Tschirch fand 1,8—4% der Trockensubstanz der Blätter an Chlorophyll, und berechnet 0,35—1,23 g Chlorophyll auf 1 qm Blattfläche, während Hansen gar 5,142 g auf den Quadratmeter angab, In den Arbeiten von Willstätter wurde bei Urticablättern etwa 7—8 g Chlorophyll in 1 kg trockenem Material vorgefunden. Eine colorimetrische Bestimmungsmethode suchte Jönsson (4) auszubilden und Willstätter (5) verbesserte dieselbe durch Einführung einer Standardlösung von Äthylchlorophyllid von genau bekanntem Gehalt. Auch diese Bestimmungen ergaben stets einen Chlorophyllgehalt von 0,5—1% bei den verschiedensten Pflanzen.

Die in etiolierten Blättern enthaltenen Farbstoffe sind in vieler Hinsicht noch unzureichend bekannt. Eine charakteristische Eigenschaft etiolierter Chloroplasten besteht darin, daß dieselben bei Behandlung mit Säure einen blaugrünen Farbenton annehmen. Mit dieser Erscheinung befaßten sich mehrere ältere Autoren, wie Phipson, J. Sachs, welche den Farbstoff etiolierter Blätter als Leukophyll beschrieben, J. Boehm, der dieses Pigment als „Chlorogon" benannte, Frémy und andere, ohne daß man über unbestimmte Vorstellungen eines genetischen Zusammenhanges zwischen dem gelben Farbstoff etiolierter Chloroplasten und dem Chlorophyll hinauskam (6). Weitere Arbeiten rühren von Askenasy und von Gr. Kraus her (7). Der letztgenannte Forscher äußerte sich vorsichtiger hinsichtlich der Beziehungen des gelben Farbstoffes zur Chlorophyllgenese und kam auf Grund seiner spektralanalytischen Beobachtungen zu dem Ergebnis, daß der „gelbe Farbstoff des Chlorophylls" und der Farbstoff etiolierter Blätter wesentlich identisch seien. Pringsheim (8) erklärte das Pigment etiolierter Blätter als verschieden vom Xanthophyll und führte die Benennung Etiolin dafür ein.

Aber auch in einer Folge von weiteren Arbeiten wurden die Schwierigkeiten der Etiolinfrage nicht besiegt. Wiesner (9) sowie Tschirch (10) neigten zu der Auffassung, daß die Entstehung des Chlorophylls mit dem Etiolin verknüpft sei, doch waren die Versuche Wiesners kaum beweisend für die Annahme, daß sich beim Ergrünen etiolierter Hordeumkeimlinge der Etiolingehalt vermindere, da die gelben Farbtöne nur nach dem Augenschein verglichen wurden und die Prüfung fehlte, ob nicht mehrere gelbe Pigmente bei diesen Veränderungen beteiligt sind.

---

1) C. A. Jacobson u. Marchlewski, Biochem. Ztsch., *40*, 296 (1912). — 2) A. Hansen, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 426 (1887). — 3) Tschirch, Just Jahresber. (1887), *I*, 197; Pharm. Zentr. Halle, *30*, 611 (1889). — 4) B. Jönsson, Botan. Zentr., *93*, 457 (1903). — 5) Willstätter, Hocheder u. Hug, Lieb. Ann., *371*, 1 (1909). — 6) L. Phipson, Compt. rend., *47* (1858). Sachs, Lotos (1859), p. 6; Sitz.ber. Wien. Ak., *37*, 1453 (1859). J. Boehm, Ebenda, p. 477. — 7) Askenasy, Botan. Ztg. (1867), p. 229. Gr. Kraus, Untersuchungen usw. (1872), p. 112. — 8) Pringsheim, Monatsber. Berlin. Ak. (1874); Gesamm. Abhandl., *4*, 1. — 9) Wiesner, Entstehung d. Chlorophylls (1877), p. 26; Österr. bot. Ztsch. (1877), p. 7. — 10) Tschirch, Untersuchungen (1884), p. 94; Abhandl. bot. Vereins Prov. Brandenburg, *24*, 131.

Wiesner machte ferner auf die gewiß wichtige Tatsache aufmerksam, daß bei der Kartoffelpflanze auch jene Leukoplasten, die im normalen Leben niemals ergrünen, Etiolin führen. Elfving (1) hob hervor, daß Etiolin selbst unter Bedingungen entsteht, die Chlorophyllbildung ausschließen wie niedere Temperatur, und daß Blätter unter solchen Bedingungen eine lebhaft gelbe Farbe besitzen. Auch die Berichte über die spektroskopischen Befunde differierten, indem Hansen (2) zwischen dem Spektrum des Carotins der Chloroplasten und dem Etiolinspektrum keinen Unterschied finden konnte, während Tschirch charakteristische Differenzen angab. Hansen und Kohl (3) und andere Forscher haben aber unzweifelhaft festgestellt, daß etiolierte Pflanzen reichlich Carotin enthalten; Kohl ging soweit, daran zu zweifeln, ob überhaupt noch ein anderer Farbstoff als Pigmentbestandteil etiolierter Chloroplasten in Betracht komme. Hervorzuheben ist aus den Befunden von Kohl, daß der Carotingehalt etiolierter Blätter beim Ergrünen nicht abnimmt, sondern steigt, so daß an eine Umbildung der Lipochrome zu Chlorophyll nicht zu denken ist. Mit der Kohlschen Annahme, daß Etiolin wesentlich mit Carotin identisch ist, stimmt es wenig überein, daß, wie Tschirch fand, die Hypochlorinprobe nach Pringsheim auch bei etiolierten Chloroplasten zu erzielen ist; allerdings soll der entstehende Farbstoff von dem sonst entstehenden Chlorophyllan different sein. Famintzin (4) untersuchte das Pigment aus den Cotyledonen reifer Helianthussamen, ohne daß sich für die Etiolinfrage neue Gesichtspunkte daraus ergeben hätten.

Einen neuen Faktor brachte die Feststellung von Timiriazeff (5) und von Monteverde (6) in die Angelegenheit, wonach etiolierte Blätter auch einen fluorescierenden Farbstoff in kleiner Menge enthalten. Dieses Pigment wurde als Protochlorophyll bezeichnet, nachdem Monteverde erkannt hatte, daß das „Protophyllin“ von Timiriazeff, welches angeblich sowohl durch Reduktion des Chlorophylls durch Wasserstoff, als durch Extraktion aus etiolierten Cotyledonen erhalten worden war, sich nicht als einheitlicher Begriff hatte halten lassen. Die anfängliche Vermutung, daß das Protochlorophyll mit der Genese des Chlorophylls direkt zusammenhänge, mußte, jedoch infolge der Ergebnisse lehrreicher Studien von Liro (7) welche durch Issatschenko (8) sowie Monteverde und Lubimenko bestätigt werden konnten, aufgegeben werden. Die eigentliche Muttersubstanz des Chlorophylls konnte nur nach sehr vorsichtigem Trocknen der Blätter im Dunkeln entdeckt werden, da sie thermolabil ist und durch Licht rasch in Chlorophyll übergeht. Hingegen wird bei der Präparation aus dieser Substanz leicht ein lichtbeständiges fluorescierendes Pigment gebildet, welches nichts anderes ist, als das von Monteverde schon früher erhaltene Protochlorophyll. Das Protochlorophyll gehört somit nicht in die Reihe der Vorstufen des Chlorophylls hinein, sondern ist ein stabiles Umwandlungsprodukt des labilen Chlorophyllogens, welches als die eigentliche Vorstufe des Chlorophylls anzusehen ist. Chloro-

---

1) Elfving, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *2*, III (1880). — 2) A. Hansen, Ebenda, *3*, 303. — 3) F. G. Kohl, Untersuch. üb. d. Carotin (1902), p. 75. Vgl. auch Immendorff, Landw. Jahrb., *18*, 516 (1889). Greilach, Sitz.ber. Wien. Ak., *113*, I, 121 (1904). — 4) Famintzin, Mélang. biol. tirés du Bull. Ac. Sci. St. Pétersbourg, *13* (1893); Botan. Zentr., *58*, 378. — 5) Timiriazeff, Compt. rend., *102*, 686 (1886); *109*, 414 (1889); Nature, *34*, 52 (1886); *32*, 342 (1885). — 6) N. A. Monteverde, Acta Horti Petropol., *13*, 201 (1894); Bull. Jard. Imp. Bot. Pétersb., *7*, 37 (1907). — 7) J. Liro, Ann. Acad. Sci. Fenn. (1908), *I*, I, Nr. 1, p. 1. — 8) B. Issatschenko, Bull. Jard. Imp. Bot. Pétersb., *9*, 105 (1909).

phyllogen hat bereits den Absorptionsstreifen im Rot, ist jedoch spektroskopisch deutlich vom Chlorophyll zu unterscheiden Wenn man noch chlorophyllfreie Pflanzen mit einer geeigneten Vorrichtung während der ersten Belichtung spektroskopisch untersucht, so läßt sich die Chlorophyllbildung als sehr rasch einsetzender Vorgang direkt beobachten. Als farblose Vorstufe des Chlorophyllogens ist ein noch unbekannter Stoff anzunehmen, den MONTEVERDE und LUBIMENKO (1) vorläufig als Leukophyll bezeichnet haben. Jedenfalls ist nunmehr allen Theorien, welche einen Zusammenhang der gelben carotinartigen Chloroplastenpigmente mit Etiolin und Chlorophyllentstehung angenommen hatten, der Boden völlig entzogen und man wird nach anderen Vorstufen des Chlorophylls zu suchen haben.

TSWETTS Chlorophyllin d wird wohl wesentlich mit dem Protochlorophyll zusammenfallen.

Die Farbstoffe der herbstlich vergilbten Blätter waren gleichfalls bis in die neueste Zeit Gegenstand lebhafter Kontroversen. Die ältesten Untersuchungen über das Herbstgelb rühren von GUIBOURT (2) her, welcher 1827 annahm, daß die herbstliche Verfärbung von einem Stoffe herrühre, welcher die Stelle der „grünen Chromula" in den Blättern einnehme. Sodann wollte MACAIRE-PRINSEP (3) die Gelbfärbung auf Oxydationen und eine Art Ansäuerung der „Chromule" zurückführen. BERZELIUS (4) wendete sich gegen diese unbegründeten Ideen, und stellte den gelben Farbstoff durch Extraktion mit kaltem Alkohol dar; er führte dafür den Namen Xanthophyll ein. Das Phycoxanthin ist natürlich nicht, wie FRÉMY annahm (5), mit dem Herbstfarbstoff der Blätter identisch. SACHS (6) berührte die chemischen Fragen der Herbstfärbung nicht, stellte aber ausführliche mikroskopische Untersuchungen an, wobei er sah, wie an Stelle der Chloroplasten eine größere Zahl von kleinen intensiv gelb gefärbten Körnchen zurückbleibt, welche in Alkohol löslich sind. Gegen den Ausdruck „Auswanderung des Chlorophylls", den SACHS gebraucht, ist mancherlei einzuwenden, wie MER (7) hervorgehoben hat. SORBY (8) berührte wieder die chemische Frage des Herbstgelbs und unterschied eine Gruppe wasserlöslicher Farbstoffe aus Herbstlaub als Chrysophyll von dem alkohollöslichen Xanthophyll. Es ist aber, wie auch die Untersuchungen von TSWETT (9) gezeigt haben, kein Zweifel, daß die wasserlöslichen Farbstoffe keine Chloroplastenpigmente sind, sondern Oxydationsprodukte verschiedener anderer Zellsubstanzen beim Absterben der Blätter, die allerdings bei dem Zustandekommen des Gesamteffektes der Färbung eine gewisse Rolle spielen. In der Folge war es die Hauptfrage, in welcher Beziehung das Herbstxanthophyll zu den normalen alkohollöslichen Chloroplastenfarbstoffen steht, insbesondere zum Carotin. GR. KRAUS hielt beide Farbstoffe für identisch, während PRINGSHEIM (10) Differenzen annahm. TSCHIRCH (11) schlug zwar vor, beide Pigmente als α- und β-Xanthophyll zu unterscheiden,

---

1) MONTEVERDE u. LUBIMENKO, Biol. Zentr., *31*, 449 (1911); Bull. Ac. Imp. Sci. St. Pétersb. (1912), p. 609; (1911), p. 73. — 2) GUIBOURT, Journ. de Pharm., *13*, 27 (1827). — 3) MACAIRE-PRINSEP, Ann. de Chim. et Phys. (2), *38*, 415 (1828). — 4) BERZELIUS, Pogg. Ann , *42*, 422 (1837). — 5) FRÉMY, Ann. Sci. Nat., *13*, 45 (1860). — 6) SACHS, Flora (1863), p. 193; Exp. Physiol. (1865), p. 333. — 7) E. MER, Bull. Soc. Bot., *20*, 164 (1873). — 8) SORBY, Quart. Journ. Sci. (1871), p. 64; Nature, *31*, 105 (1885). — 9) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *26a*, 94 u. 88 (1908). — 10) PRINGSHEIM, Monatsber. Berlin. Ak. (1874); Gesamm. Abhandl., *4*, 18. — 11) TSCHIRCH, Untersuchungen (1884), p. 88.

neigte aber doch dazu, Identität derselben zu vermuten. Auch Immendorff (1) glaubte, daß wesentlich Carotin bei dem Zustandekommen der Herbstfärbung beteiligt ist. Erst in neuerer Zeit hat sich die Ansicht Bahn gebrochen, daß das Herbstgelb von den Lipochromen grüner Blätter zu unterscheiden sei. Staats (2) stellte durch siedenden Alkohol aus Herbstlaub intensiv gelbe Extrakte her, welche durch Kalilauge rotbraune wasserlösliche Niederschläge erfuhren. Aus wässerigem Alkohol war die Kaliverbindung von Linden- und Buchenherbstgelb in schönen rotgelben Nadeln zu erhalten. Das Pigment wurde Autumnixanthin genannt. Kohl (3) kam zwar auf Grund vergleichender Untersuchungen des Carotingehaltes zu dem Ergebnis, daß das Carotin für die Herbstfärbung nicht die ihm früher zugeschriebene Bedeutung haben könne, da der Carotingehalt der Herbstblätter faktisch geringer ist, als bei grünem Laub, doch neigt sich dieser Autor zu der Annahme, daß die anderen gelben Chloroplastenpigmente sowie geringe Mengen eines mit Chlorophyll nahe verwandten gelben Farbstoffes, für die Herbstfärbung kausal in Betracht kommen. Nun ist jedoch nach den letzten Untersuchungen von Tswett selbst für die xanthophyllartigen Pigmente grüner Chloroplasten die Verschiedenheit vom Herbstgelb nicht in Abrede zu stellen, und man kann nur ganz geringe Mengen der normalen Lipochrome in herbstlichem Laube nachweisen. Übrigens ist es auch möglich, daß das Herbstgelb wieder ein Gemisch differenter Pigmente darstellt, worüber Untersuchungen noch nicht vorliegen. Da man weiß, daß intensive Beleuchtung und andere Faktoren das Eintreten der Herbstfärbung begünstigen (4), so wäre wohl noch die allgemeine experimentelle Behandlung dieser Fragen aussichtsvoll, zumal interessante Versuche Stahls (5) vorliegen, welche zeigen, wie man durch Hemmung der Ableitung der Blattstoffe durch Durchschneiden der als Leitungsbahnen dienenden Blattnerven das Vergilben umschriebener Blattstellen stark verzögern kann. Unbekannt ist es auch, inwiefern das Vergilben von anhaltend verdunkelten Blättern mit den herbstlichen Veränderungen in den Blattpigmenten verglichen werden kann. Doch verlieren manche Pflanzen, wie Sachs (6) gezeigt hat, ihr Chlorophyll selbst nach mehrmonatlicher Verdunkelung noch nicht.

Die winterliche Rötung mehrjähriger Laubblätter, wie sie auffallend bei manchen Coniferen, wie verschiedenen Cupressineen, in Erscheinung tritt, wird wesentlich durch den in der niedrigen Temperatur verminderten Gehalt an Chlorophyll und das stärkere Hervortreten der Chromolipoide in den Chlorophyllkörnern bedingt. Schon Haberlandt (7), der diese seit älterer Zeit wohlbekannte Erscheinung (8) genauer verfolgte, konnte sicherstellen, daß durch Einstellen der Pflanzen in einen höher temperierten Raum auch im Winter diese Rötung rückgängig zu machen ist. Bei Thuja soll nach Tswett (9) ein besonderer Farbstoff, der als Thujorhodin unterschieden wurde, die Winterlaubfärbung verursachen, welcher aber nach seinen Reaktionen mit Carotin sehr nahe verwandt ist. Die bei Aloe und

---

1) Immendorff, Landw. Jahrb., *18*, 507 (1889). — 2) G. Staats, Ber. Chem. Ges., *28*, 2807 (1895). — 3) F. G. Kohl, Carotin (1902), p. 107. — 4) Vgl Noll, Sitz.ber. Niederrhein. Ges. (1891), p. 80. Mer, Bull. Soc. Botan., *23*, 176 (1876). — — 5) E. Stahl, Ber. Botan. Ges., *25*, 530 (1907); Biologie d. Chlorophylls (Jena 1909). — 6) J. Sachs, Flora (1862), p. 218; Botan. Ztg. (1864), p. 290. — 7) Haberlandt, Österr. botan. Ztsch. (1876), VIII; Sitz.ber. Wien. Ak. (1876). Mer, l. c. (1876). — 8) Vgl. Mc Nab, Landw. Versuchsstat., *16*, 439 (1874). Askenasy, Botan. Ztg. (1867), Nr. 29. Gr. Kraus, Botan. Ztg. (1874), p. 406. — 9) Tswett, Compt. rend., *152*, 788 (1911).

Selaginella vorübergehend auftretende Rötung des Laubes durch intensive Beleuchtung beruht nach MOLISCH (1) jedoch auf Einschlüssen von Carotin. Ob eine Vermehrung des Carotingehaltes unter allen diesen Umständen stattfindet, wie man aus der Beobachtung von SCHIMPER schließen könnte, wonach beim Wiederergrünen der gelbgewordenen Chloroplasten im Frühjahr die rubinfarbenen Einschlüsse derselben schwinden, wäre noch näher zu prüfen. Nicht zu vergessen ist es, daß sowohl bei der herbstlichen als bei winterlicher Laubfärbung häufig auch dem Anthocyangehalt des Zellsaftes eine wesentliche Bedeutung beim Zustandekommen des Gesamteffektes zukommt.

Von analogen Gesichtspunkten hat wohl auch die Untersuchung der Veränderungen der Chloroplasten zu geschehen, welche sich beim Reifen von Früchten einstellen und welche in einer sukzessiven Verminderung des Chlorophylls und Anreicherung an Lipochromen bestehen. Dies geht so weit, daß in der reifen Frucht lebhaft rot gefärbte Chromatophoren vorhanden sind. Häufig begleitet Ausbildung von Anthocyan diese Veränderungen, die übrigens nicht mehr rückgängig zu machen sind. Bereits SACHS stellte Untersuchungen über diese Vorgänge an den Früchten von Lycium und Solanum Dulcamara an (2). Der Lichteinfluß auf die begleitende Anthocyanbildung wurde von ASKENASY näher studiert (3).

Die gelben Begleitfarbstoffe des Chlorophylls in den Chloroplasten sind erst nach der grundlegenden Entdeckung von KRAUS einer näheren Untersuchung zugänglich geworden, wonach man durch Hinzufügen von Petroläther zu dem wässerig-alkoholischen Blätterextrakt das Chlorophyll in den Petroläther überführen kann, während die gelben Pigmente im Alkohol zurückbleiben. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Petroläther zeigt der alkoholische Extrakt keine Spur des charakteristischen Chlorophyllbandes im Rot. KRAUS nannte die gelbe alkoholische Fraktion Xanthophyll. Ihr Spektrum zeigte außer der Endabsorption zwei Streifen im Blau und Violett; der intensivere von diesen war gleichbedeutend mit Band V der Blattinktur, mit der Lage gleich hinter F, das zweite schwächere Band lag in der Mitte zwischen F und G. Mit Schwefelsäure gab die KRAUSsche Xanthophyllfraktion eine dunkelblaue Färbung. Im Sonnenlicht blaßte die gelbe Färbung der Lösung rasch aus. Wir wissen heute, daß das KRAUSsche Xanthophyll mehrere gelbe Pigmente enthält, unter ihnen auch Carotin. Eine früher von FRÉMY (4) 1865 gemachte Beobachtung hätte wenigstens bis zu einer Isolierung des Carotins führen können: nach diesem Forscher wird aus dem Blätterextrakt durch Tonerdehydrat der grüne Farbstoff mitgerissen, während ein gelber Farbstoff in Lösung bleibt. Letzterer ist wesentlich mit Carotin übereinstimmend, da TSWETT gezeigt hat, daß sonst alle anderen grünen und gelben Pigmente durch Adsorbentien aus der Lösung gezogen werden. Nach KRAUS wurden die Entmischungsversuche noch durch CONRAD (5) sowie durch WIESNER (6) fortgesetzt und andere Autoren zeigten, daß man krystallisierende rotgefärbte Pigmente aus Blattextrakten gewinnen kann, wozu das Chrysophyll von HARTSEN (7), das Erythrophyll von BOUGAREL (8) sowie das Xanthin von DIPPEL (9)

1) H. MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *20*, 442 (1902). — 2) J. SACHS, Experim. Physiologie (1865), p. 330. — 3) ASKENASY, Botan. Ztg. (1875), p. 498. — 4) FRÉMY, Compt. rend., *61*, 189 (1865). — 5) CONRAD, Flora (1872), Nr. 25. — 6) WIESNER, Ebenda (1874), Nr. 18. — 7) HARTSEN, Arch. Pharm., *207*, 136 (1875). — 8) BOUGAREL, Ber. Chem. Ges., *10*, 1173 (1877). — 9) DIPPEL, Flora (1878), p. 18. Auch BORODIN, Botan. Ztg. (1883), p. 577.

gehörten. Auch an den Nädelchen des HARTSENschen Farbstoffes wurde die blaue Schwefelsäurereaktion beobachtet. Einen weiteren methodischen Fortschritt erzielte ARNAUD, indem es sich ergab, daß man aus dem trockenen Blattpulver durch Petroläther mit Leichtigkeit ein gelbes Blattpigment gewinnen kann, welches nach Abdunsten des Lösungsmittels und Waschen mit Äther in reinen orangeroten Krystallen resultiert. Nun wurde sichergestellt, daß dieses Präparat völlig mit dem Carotin aus Daucuswurzeln übereinstimmt (1). Dies konnte HANSEN (2), der die grünen Blattpigmente durch Verseifung der Alkohollösung und Aufnehmen derselben mit Wasser von den gelben Pigmenten trennte und dann erst die Petrolätherlösung derselben herstellte, vollkommen bestätigen. HANSEN wies nach, daß im Spektrum der Blattinkturen nur die Bänder I, II, III und IV vom Chlorophyll herrühren, während die Bänder der blauen Spektralhälfte durch die gelbe Komponente des Pigmentgemisches verursacht werden. Auf die Chemie des Carotins wird an anderer Stelle einzugehen sein. Seine Zusammensetzung wurde von ARNAUD richtig als die eines Kohlenwasserstoffes bestimmt. Die von ARNAUD gegebene Formel $C_{26}H_{38}$ ist durch die neueren Untersuchungen von WILLSTÄTTER (3) in $C_{40}H_{56}$ umgeändert worden. Daß Carotin nicht das einzige gelbe Chloroplastenpigment ist, wurde zuerst durch die Beobachtung BORODINS über die ungleiche Löslichkeit der gelben Blattpigmente in Petroläther und Alkohol wahrscheinlich gemacht, woran sich spektroskopische Beweisgründe in den Arbeiten von TSCHIRCH (4) und SCHUNCK (5) anschlossen. TSCHIRCH zeigte, daß die Absorptionsbänder im Blau sämtlich vom Carotin herrühren (er ließ die Identität des Chloroplastencarotins mit dem Möhrencarotin noch in suspenso und sprach von „Xanthocarotin"), hingegen läßt Carotinlösung das gesamte Ultraviolett durch. Die Lage der Bänder im Blau ist folgende:

Band I $\lambda = 487-470$ μμ
„ II $\lambda = 457-439$ μμ
„ III $\lambda = 429-417$ μμ
(mit dem Quarzspektrograph untersucht).

Fällt man nun aus der alkoholischen gemeinsamen Lösung der gelben Blattpigmente das Carotin als Jodid, so behält die jodfrei gemachte Lösung ihre gelbe Farbe bei und zeigt Absorption des ultravioletten Spektralteiles. Für diese restierende Komponente des Farbstoffgemisches wurde der Namen Xanthophyll beibehalten. TSWETT (6) kam auf Grund seiner adsorptionsanalytischen Studien zu dem Ergebnis, daß das Xanthophyll mindestens aus drei verschiedenen Farbstoffen bestehen müsse. Dieselben konnten jedoch bisher noch nicht in hinreichender Menge isoliert werden.

Es scheint, als ob die von TSCHIRCH und SCHUNCK (7) untersuchten Xanthophyllpräparate verschiedene Mischungen dieser Komponenten gewesen wären. Als Xanthophyll haben sodann WILLSTÄTTER

---

1) ARNAUD, Compt. rend., *100*, 751 (1885); *102*, 1119 u. 1319 (1886). — 2) A. HANSEN, Sitz.ber. phys.-med. Ges. Würzburg (1883); Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 127 (1884); Farbstoffe d. Chlorophylls (1889). Auch SCHUNCK, Proceed. Roy. Soc. *44*, 449. MONTEVERDE, Act. Hort. Petropol., *13*, 123 (1893). — 3) WILLSTÄTTER u. MIEG, Lieb. Ann., *355*, 1 (1907). — 4) TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *14*, 76 (1896); Botan. Zentr., *67*, 78; Flora (1905), p. 383. — 5) C. A. SCHUNCK, Proceed. Roy. Soc., *63*, 389 (1898); *65*, 177 (1899); *72*, 165 (1904). — 6) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *24*, 384 (1906). — 7) SCHUNCK, Proceed. Roy. Soc., *72*, 165 (1903); *68*, 479 (1901); *65*, 177 (1899).

und MIEG aus den Mutterlaugen von der Chlorophyllverseifung große Mengen von krystallisiertem gelben Farbstoff isoliert, der an Menge das in dem gleichen Material enthaltene Carotin im Alkoholextrakt um mindestens das vierfache übertraf. Dieses vom Carotin durch Krystallform, Farbe, Löslichkeitsverhältnisse scharf unterschiedene Lipochrom erwies sich als sauerstoffhaltig und unterschied sich in der Formel vom Carotin nur um einen Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff. Carotin: $C_{40}H_{56}$, Xanthophyll: $C_{40}H_{56}O_2$. Reines Carotin ist leicht löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, wo das Xanthophyll nur wenig, in ersterem gar nicht in Lösung geht, und Xanthophyll ist leicht löslich in Aceton, wo Carotin recht schwer löslich ist. Da das Xanthophyll eine recht leicht zersetzliche Substanz ist, so ist es noch nicht möglich gewesen, die verschiedenen Modifikationen dieses Farbstoffes voneinander zu sondern. Auch wird die Angabe von TSCHIRCH (1), wonach Carotin schon bei längerem Stehen an der Luft und durch Behandlung mit verschiedenen Reagentien in Xanthophyll übergeht, von WILLSTÄTTER nicht berührt.

Mikroskopische Krystalle der erwähnten Farbstoffe sind auf verschiedenem Wege in situ in den Zellen zu erhalten. FRANK und TSCHIRCH (2) haben dies durch Behandlung der Schnitte mit Säure erreicht, MOLISCH (3) konnte mit Sicherheit die charakteristischen gelben Krystalle in den Zellen erhalten, als er die Objekte einige Zeit in konzentriertem alkoholischem Kali liegen ließ, TSWETT (4) erhielt das gleiche Ergebnis durch Resorcinbehandlung, und wie E. LIEBALDT (5) hier gezeigt hat, erreicht man schon durch Behandlung mit verdünntem Alkohol in den meisten Fällen dasselbe Resultat. Bei dieser Reaktion hat man nur zu bedenken, daß es sich hier nicht um eine Probe auf Carotin handelt, wie häufig behauptet wurde, sondern daß die Krystallisation eine Mischung der verschiedenen Lipochrome darstellt (6). Die älteren Angaben über das „Carotin“ in etiolierten Chloroplasten sind noch hinsichtlich des Xanthophyllvorkommens zu überprüfen, da es nicht ausgeschlossen ist, daß grüne und etiolierte Chloroplasten gewisse Differenzen in dieser Hinsicht zeigen. Der Gehalt an Lipochromen dürfte in etiolierten Pflanzen geringer sein als bei normal grünen (7).

Als „Phyllofuscin“ bezeichnete KOHL (8) einen von ihm aus vollkommen chlorophyllfreien gelben Blättern von Sambucus nigra foliis luteis dargestellten wasserlöslichen gelben Farbstoff. Ich halte dieses Pigment sowie das von MACCHIATI (9) aus Blättern von Evonymus japonica gewonnene „Xanthophyllidrin“, eine nach den Angaben dieses Forschers gleichfalls wasserlösliche in gelben Krystallen erhältliche Verbindung, nicht für Chloroplastenfarbstoffe, sondern wahrscheinlich erst bei der Präparation entstandene Oxydationsprodukte.

§ 6.

Farbstoffe aus der Gruppe der Anthocyanine in chlorophyllführenden Pflanzenteilen.

Obwohl solche Farbstoffe niemals in Chloroplasten lokalisiert vorkommen und mit dem Assimilationsprozeß nie direkt zu tun haben, so

1) TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *22*, 414 (1904). — 2) FRANK, zit. b. TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884), p. 92. TINE TAMMES, Flora, *87*, 204 (1900). — 3) H. MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *14*, 18 (1896). — 4) TSWETT, Botan. Zentr., *18*, 83 (1900). — 5) E. LIEBALDT, Ztsch. f. Botan., *5*, 65 (1913). — 6) Vgl. TSWETT, Ber. Botan. Ges., *29*, 630 (1911). — 7) Vgl. IMMENDORFF, l. c. MONTEVERDE, Botan. Zentr., *47*, 132 (1891). MOLISCH, l. c. KOHL, l. c. (1902). — 8) KOHL, l. c. (1902), p. 145. — 9) MACCHIATI, Gaz. chim. ital., *16*, 231 (1886); Malpighia, *1*, 478 (1887).

spielen sie doch hinsichtlich der assimilatorischen Tätigkeit der Blattorgane oft eine wichtige biologische Rolle, so daß ihre Erwähnung in dem Kapitel über Chlorophylltätigkeit nicht ungerechtfertigt erscheint. Allerdings sind solche Farbstoffe in chlorophyllfreien Organen so häufig vorhanden und stehen mit oxydativen Leistungen im Pflanzenkörper in so deutlicher Beziehung, daß man in Hinkunft wohl besser tun wird, ihre Beziehung zur Atmung in den Vordergrund zu stellen und dieselben in den von PALLADIN begründeten Begriff der „Atmungspigmente“ einzuordnen.

Wir behandeln hier gemeinsam alle jene roten und blauen Farbstoffe in Blättern, Blüten und Früchten, die man durch Wasser dem zerkleinerten Material ohne weiteres entziehen kann. Schon NEHEMIAH GREW (**1**) stellte solche Extraktionsversuche mit Wasser und Alkohol an. SENEBIER wußte, daß der rote Farbstoff besonders in der Epidermis der Blätter lokalisiert ist und dem inneren grünen Gewebe zu fehlen pflegt. Die späteren Arbeiten gaben sich vielfach unfruchtbaren idealistischen Spekulationen über die Bedeutung der Pflanzenfarbstoffe hin, und nur Studien von SCHÜBLER und FRANK (**2**) sind einer Erwähnung wert, weil hier die Farbenveränderungen an den Pflanzenextrakten richtig mit den Veränderungen durch Säure und Alkali verglichen werden, welche die Pflanzenteile selbst bei dieser Behandlung erfahren. MACAIRE (**3**) erkannte die Beziehungen der Ausbildung von Blattrot zum Licht, begründete aber auf seine Erfahrungen eine irrige Hypothese über Umwandlung von Chlorophyll in rotes Pigment, die lange Zeit in der Literatur eine Rolle spielte und erst durch MOHL (**4**) widerlegt worden ist. CL. MARQUART (**5**) faßte 1835 in dem heute gebräuchlichen Sinne alle roten, blauen und violetten Zellsaftpigmente, die die charakteristische Farbenänderung mit Säuren und Alkali zeigen und wasserlöslich sind, als „Anthocyan“ zusammen. Aus chemisch-nomenklatorischen Gründen empfiehlt es sich, die vielfach gebräuchliche Änderung des Namens in Anthocyanin vorzunehmen. Die Meinung des genannten Forschers, daß zwischen Chlorophyll und Anthocyanin ein Zusammenhang bestehe, war auf unrichtig gedeuteten Beobachtungen begründet und wurde schon von MOHL zurückgewiesen. Übrigens vertrat auch MULDER (**6**) die Ansicht, daß die gelben und blauen Pigmente durch Zersetzung des Chlorophylls entstehen. MEYEN (**7**) stellt die chemischen Reaktionen des Anthocyanins bereits gut zusammen. BERZELIUS (**8**) untersuchte den roten Farbstoff aus Kirschen und Johannisbeeren, den er unter dem Namen „Erythrophyll“ beschrieb. Ebenso wie dieses ist natürlich auch das „Erythrogène“ von HOPE (**9**) sowie das „Cyanin“ von FRÉMY und CLOËZ (**10**) mit Anthocyanin identisch.

Wenngleich Anthocyaninfarbstoffe sehr gewöhnlich im Zellsaft gelöst vorkommen, so kann man, wie besonders MOLISCH (**11**) gezeigt hat, oft genug diese Pigmente in den Zellen in Krystallform ausgeschieden finden.

---

1) NEH. GREW, Anat. of Plants (1682), p. 273—274. — **2**) G. SCHÜBLER u. C. A. FRANK, Schweigg. Journ., *46*, 285 (1826). — **3**) MACAIRE, Mém. Soc. phys. Genève, *4*, 49 (1828). — **4**) H. v. MOHL, Vermischte Schriften, p. 375. — **5**) CL. MARQUART, Farben der Blüten (1835). ELSNER, Schweigg. Journ., *65*, 165 (1832); Pogg. Ann., *47*, 483 (1839), hatte etwa gleichzeitig auf die Identität der roten Blüten- und Blattfarbstoffe hingewiesen. Ferner MORREN, Sur les feuilles vertes et colorées (Gand 1858). — **6**) MULDER, Physiolog. Chem. (1844), p. 284. — **7**) MEYEN, Pflanzenphysiologie, *1*, 185; *2*, 442 (1837). — **8**) BERZELIUS, Lieb. Ann., *21*, 257 (1837). — **9**) Zit. b. MEYEN, *2*, 442. — **10**) FRÉMY u. CLOËZ, Journ. prakt. Chem., *62*, 269. — **11**) H. MOLISCH, Botan. Ztg., *63*, I, 145 (1905).

Augenscheinlich gehören manche früher angegebenen Befunde, wie die blauen und violetten Körnchen des Zellinhaltes verschiedener Blüten und Früchte, die HILDEBRANDT(1) beschreibt, sowie die „Farbstoffkörper“ in der Fruchtschale reifer Coffeabeeren(2), in diese Klasse von Vorkommnissen. Sodann läßt sich gelöstes Anthocyanin leicht durch Zusatz von verdünnter Essigsäure nach MOLISCH oder durch Konzentrierung des Vacuoleninhaltes bei Plasmolyse(3) innerhalb der Zelle in Krystallform abscheiden. Erwähnt sei noch, daß POLITIS(4) angab, daß in manchen Fällen, wie bei Coelogyne und Erica, die Bildung des Anthocyanins von besonderen Zellorganen abhängt, die als Cyanoplasten beschrieben worden sind. Schließlich muß hinzugefügt werden, daß bei den Moosen die Zellmembranen sehr häufig reichlich rote und violette Farbstoffe adsorbiert enthalten, die wohl auch nichts anderes sind als Anthocyanin, z. B. bei Frullania und Gottschea(5).

Das mikrochemische Verhalten der Anthocyanine sowie ihr sehr häufiges gemeinsames Vorkommen mit gerbstoffartigen Verbindungen hat bereits WIGAND(6) zur Annahme eines genetischen Zusammenhanges dieser Farbstoffe mit Gerbstoffen hingeleitet. Eisenreaktion ist bei anthocyaninhaltigen Zellsäften sehr allgemein zu erzielen. Ferner werden diese Stoffe so wie Gerbstoffe, durch Coffein oder Antipyrin niedergeschlagen. Die Fällung mit Bleiacetat eignet sich nach COMBES(7) gut zur mikrochemischen Fixierung der Anthocyanine. Die bekannten Farbenumschläge der meisten Anthocyanine mit Säuren und Alkalien machen diese Stoffe zu empfindlichen Indicatoren für Säuren und Alkalien, so daß man den Farbstoff aus Rotkohl und Radieschen in der Chemie praktisch benutzt hat(8). Nach OVERTON(9) weist die rote Farbe saurer Anthocyaninlösungen darauf hin, daß die unzersetzten Molekel dieser als schwache Säure aufzufassenden Verbindung rot sind, während die Ionen der Alkalisalze blau sind. Da bei einem vermehrten Alkalizusatz die blaue Farbe in Grün umschlägt, so hätte man daran zu denken, daß das Anthocyanin eine zweibasische Säure sein könnte, deren einwertige Ionen blau, die zweiwertigen Ionen hingegen grün sind. WIESNER(10) brachte die Grünfärbung durch Alkalien mit der gleichzeitigen Anwesenheit von Gerbstoffen, also wohl Oxydationsprozessen in Zusammenhang. MOLISCH(11) beobachtete Grünfärbung von Anthocyanin auch beim Abtöten von Blättern in den chlorophyllhältigen Zellen, woraus man auf die Gegenwart von Alkali schließen könnte.

Es ist bereits in älteren Arbeiten, z. B. bei WIESNER, hervorgehoben, daß der Begriff des Anthocyanins eine ganze Klasse von mehr oder weniger einander ähnlichen Farbstoffen umfaßt, doch ist es bis heute noch nicht

---

1) HILDEBRANDT, Jahrb. wiss. Botan., *3*, 3. — 2) TSCHIRCH, Schweiz. Woch.schr. Chem. u. Pharm., *36*, Nr. 40 (1898). KROEMER, Just Jahresber. (1900), *II*, 89. — 3) G. PLIM, Journ. of Bot., *22*, 124 (1884). Vgl. auch PORTHEIM u. SCHOLL, Ber. Botan. Ges., 26*a*, 480 (1908). O. GERTZ, Botan. Notiser (1906), p. 295. — 4) J. POLITIS, Atti Acc. Linc. Roma (5), *20*, I, 828; II, 343 (1911). — 5) F. CZAPEK, Flora (1899). JÖNSSON, Compt. rend., *119*, 440 (1896). Lokalisation ferner: O. GERTZ, Diss. (Lund 1906). — 6) WIGAND, Botan. Ztg. (1862), p. 121; Botan. Hefte, II (Marburg 1887). DENNERT, Botan. Zentr., *38*, 425 (1889). — 7) R. COMBES, Botan. Zentr., *120*, 676 (1912). Vgl. auch DE TONI, Ebenda, *111*, 261. — 8) PETROW, Pharm. Ztg., *50*, 990 (1905). SACHER, Chem.-Ztg., *34*, 1333 (1910). — 9) OVERTON, Jahrb. wiss. Botan., *33*, 171 (1899). Vgl. auch SCHWERTSCHLAGER, Naturwiss. Rdsch. (1912), Nr. 27, p. 345. — 10) WIESNER, Botan. Ztg. (1862), p. 389; Jahrb. wiss. Botan., *8*, 586 (1872). — 11) MOLISCH, Botan. Ztg. (1889), p. 17.

gelungen, ein gut begründetes System dieser Farbstoffe aufzustellen. In den ausführlichen Studien von WEIGERT (1) wurden zwei Gruppen von anthocyaninartigen Pigmenten unterschieden, deren Typen das Weinrot und das Rübenrot bilden. Die Gruppe des Weinrotes sollte durch die blaugraue oder blaugrüne Farbe ihres Niederschlages mit basischem Bleiacetat, ferner durch die hellrote Färbung und Fällung bei Zusatz von HCl in der Kälte, endlich durch den lackmusartigen Farbenumschlag bei Zusatz von Alkali charakterisiert sein, welcher genau beim Überschreiten des Neutralitätspunktes erfolgt. Diesem Verhalten entsprechen in der Tat sehr zahlreiche Anthocyanine, wie der Weinfarbstoff, der Farbstoff aus den herbstlich roten Ampelopsisblättern, aus den Malvenblättern, Heidelbeeren, Blutorangen (2), aus Rotkohl, aus den buntblätterigen Coleusformen [„Colein" von CHURCH (3)], sowie aus Perilla nankingensis, aus blauschaligen Kartoffeln, Rubus-, Prunusfrüchten und vielen anderen Blüten und Früchten. Hingegen ist bei den Chenopodiaceen und Amarantaceen ein anderer Anthocyanintypus verbreitet, das Rübenrot, welches mit basischem Bleiacetat rote Fällungen gibt, durch kalte HCl dunkelviolett gefällt wird und mit starken Laugen eine gelbe Farbe annimmt. Bei schwach alkalischer Reaktion bleibt die Farbe noch erhalten, mit überschüssigem Ammoniak tritt dunkelviolette Färbung ein. Hierher gehört auch der von HILGER und MAI (4) untersuchte Farbstoff der Beeren von Phytolacca. Doch erschöpft, wie aus den Arbeiten von GRAFE und MOLISCH (5) zu ersehen ist, diese Gruppierung die Anthocyanine nicht befriedigend. Der Nelkenblütenfarbstoff z. B. scheint in der Mitte zwischen beiden Gruppen zu stehen. Auch die Papaverblütenfarbstoffe, von denen eine Rhoeadinsäure und eine Klatschrosensäure beschrieben worden sind (6), sowie das Tradescantia-Anthocyanin repräsentieren nach OVERTON spezielle Typen der Anthocyanine, die man noch nicht hinreichend kennt. Als „Poncetin" ist durch ARATA (7) ein dunkelrotes Pigment aus den Blättern der Euphorbia heterophylla beschrieben. Unbekannt ist es auch, ob der von MÖBIUS (8) als Anthophaein bezeichnete Farbstoff der schwarzen Flecke der Blumenblätter von Vicia Faba etwas mit Anthocyaninen zu tun hat.

Spektroskopische Untersuchungen sind wiederholt angestellt worden (9). Erwähnenswert ist die Übereinstimmung im spektroskopischen Verhalten der verschiedenen Farbstoffe von Chenopodiaceen, Caryophyllaceen und Phytolacca, die HILGER (10) fand. Beachtenswert ist sodann der Befund von FORMANEK am Rübenrot (11), wonach die spektroskopischen Verhältnisse hier auf Koexistenz eines roten und eines gelben Farbstoffes schließen lassen. Der erstere ist sehr zersetzlich. Das Hypericumrot, der Farbstoff der kleinen dunklen Flecken auf den Blumenblättern von Hypericum perforatum soll nach WOLFF (12) spektroskopische Ähnlichkeit mit dem Oxyhämoglobin aufweisen. Über die optischen Veränderungen, welche Anthocyanine auf

---

1) L. WEIGERT, Jahresber. önolog. Lehranstalt Klosterneuburg (1894/95). — 2) Vgl. PUM u. MICKO, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *3*, 729 (1900). — 3) A. H. CHURCH, Ber. Chem. Ges., *10*, 296 (1877). — 4) HILGER u. MAI, Chem. Zentr. (1895), *II*, 1083. — 5) V. GRAFE, Sitz.ber. Wien. Ak., *115*, I, 976 (1906). MOLISCH, l. c. (1905). GAUTIER, Compt. rend., *143*, 490 (1906). — 6) L. MEIER, Berzelius Jahresber., *27*, 277 (1848). — 7) ARATA, Repert. Pharm. (1892), p. 45. — 8) MÖBIUS, Ber. Botan. Ges., *18*, 341 (1900); *30*, 365 (1912). — 9) A. HANSEN, Verh. phys.-med. Ges. Würzburg, *18* (1884). H. PICK, Botan. Zentr., *16*, Nr. 48 (1883). V. JONAS, Just Jahresber. (1887), p. 222. N. J. C. MÜLLER, Jahrb. wiss. Botan., *20*, 78 (1889). — 10) HILGER, Landw. Versuchsstat., *23*, 456 (1879). — 11) FORMANEK, Journ. prakt. Chem., *62*, 310 (1900). — 12) WOLFF, Botan. Zentr., *64*, 385 (1895). K. DIETERICH, Pharm. Zentr. Halle, *32*, 683 (1891).

Zusatz von Magnesiumsalzen erfahren, hat LEPEL (1) berichtet. Auch Fluorescenz wurde bei manchen Anthocyaninen beobachtet, indem z. B. der Farbstoff der Blüten von Ajuga reptans nach BORŠČOW (2) rote Fluorescenz zeigt. Das Anthocyaninspektrum hat nach HANSEN ein sehr breites Absorptionsband zwischen D und b. Eine Ähnlichkeit mit dem Chlorophyllspektrum fehlt in allen Fällen gänzlich.

Die chemische Untersuchung der sehr zersetzlichen Anthocyanine stößt auf nicht geringe Schwierigkeiten. GRAFE (3), dem wir die neuesten umfassenden Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken, konnte in vielen Versuchen nur bei dem früher durch GLAN (4) untersuchten Malvenblüten-Anthocyanin, sowie bei dem durch GRIFFITHS (5) bearbeiteten Farbstoff aus den Blüten von Pelargonium zonale zu befriedigenden Ergebnissen gelangen. In Bestätigung älterer Vermutungen über die Glucosidnatur mancher Anthocyanine konnte sichergestellt werden, daß in beiden Fällen ein Gemisch von amorphen glucosidischen und einem alkohollöslichen, krystallisierbaren nichtglucosidischen Farbstoff vorlag. Das wasserlösliche amorphe Glucosid ist nach GRAFE eine zweibasische Säure der Formel $C_{20}H_{30}O_{13}$, der Zuckerpaarling ist Glucose. Der aromatische Paarling dürfte nach seinen Reaktionen zwei Alkoholhydroxyle und eine Aldehydgruppe enthalten. Das krystallisierte alkohollösliche Anthocyanin der Malvenblüten ergab die Formel $C_{14}H_{16}O_6$. Das Anthocyanin aus Pelargoniumblüten verhält sich im ganzen analog. Der amorphe glucosidische Anteil entsprach hier der Zusammensetzung $C_{24}H_{44}O_{20}$ und schloß gleichfalls Glucose ein. Das krystallisierende Pelargonium-Anthocyanin zersetzt sich schon beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade und ist nur im Vakuum über Ätzkali haltbar. Es krystallisiert mit zwei Molekülen Eisessig und entspricht der Zusammensetzung $C_{18}H_{26}O_{13}$. Es ließen sich durch Acetylierung zwei OH-Gruppen sicherstellen, sowie durch die Analyse der Salze drei Carboxylgruppen. Nach dem Verhalten gegen Natriumbisulfit dürften zwei Aldehydgruppen anzunehmen sein. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich Protocatechusäure ab; die Kalischmelze liefert Brenzcatechin. Bemerkenswerterweise erhält man bei der Spaltung des glucosidischen Anthocyanins keine gefärbte anthocyaninartige Komponente, sondern neben Glucose ein farbloses Spaltungsprodukt, welches sauerstoffärmer ist als das krystallisierte Anthocyanin. Wenn daher Anthocyanin aus diesem Spaltungsprodukte entstehen soll, so muß Oxydation, aber auch Wasserabspaltung erfolgen. GRAFE stellt hierfür folgendes Schema auf: $C_{24}H_{44}O_{20} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{34}O_{15}$ und $C_{18}H_{34}O_{15} - 4H_2O + O_2 = C_{18}H_{26}O_{13}$.

Soweit sich bei der lückenhaften Behandlung des Gegenstandes in früherer Zeit erkennen läßt, stimmen die Befunde GRAFES genügend mit den besseren Arbeiten über andere Anthocyanine überein. Über den Weinfarbstoff, den bereits GLÉNARD und MULDER (6) durch Bleifällungen zu isolieren trachteten (ihr „Oenocyanin" war allerdings, wie HEISE (7) zeigte, nur eine Farbstoff-Bleiverbindung), fehlen leider moderne chemische Arbeiten noch gänzlich. Die von GAUTIER (8) angegebenen Ampelochroinsäuren, für die die Formeln $C_{19}H_{16}O_{10}$, $C_{26}H_{24}O_{16}$ und $C_{17}H_{18}O_{10}$ angegeben wurden,

---

1) F. v. LEPEL, Ber. Chem. Ges., *13*, 766 (1880). — 2) E. BORŠČOW, Botan. Ztg. (1875), p. 351. — 3) V. GRAFE, Sitz.ber. Wien. Ak., *115*, I (Juni 1906); *118*, I (Juli 1909); *120*, I (Juni 1911); Chem.-Ztg., *35*, 768 (1912). — 4) R. GLAN, Diss. (Erlangen 1892). — 5) A. B. GRIFFITHS, Ber. Chem. Ges., *36*, 3959 (1903); Chem. News, *88*, 249. — 6) GLÉNARD, Ann. de Chim. et Phys., *54*, 366 (1853). MULDER, Chemie d. Weines (1856). — 7) HEISE, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *5*, 618 (1889). — 8) A. GAUTIER, Compt. rend., *86*, 1507 (1878); *114*, 623 (1892).

könnten dem Malvenfarbstoff ähnliche Präparate gewesen sein. Auch gibt GAUTIER an, daß das Weinbeerenpigment ein Aldehyd oder ein catechinartiger Stoff sei. In der Alkalischmelze erhielten GAUTIER, HEISE sowie WEIGERT phlobaphenartige Produkte. Von den anderen Bearbeitern des Oenocyanins (1) hat besonders SOSTEGNI weitere Aufschlüsse geliefert und gezeigt, daß in der Kalischmelze hauptsächlich Protocatechusäure entsteht, daneben Brenzcatechin und vielleicht auch Oxyhydrochinon. Sodann wurde von ihm ein Pentacetylderivat des Weinfarbstoffes dargestellt. HEISE und WEIGERT waren auch für den Weinfarbstoff zu dem Resultate gekommen, daß hier zwei Farbstoffe vorkommen, von denen der eine Glucosidnatur besitzt. Nach WEIGERT ist ferner der Malvenfarbstoff ein durch verdünnte Säuren spaltbares Glucosid, das in der Kalischmelze Brenzcatechin und Protocatechusäure liefert. Der Farbstoff aus Heidelbeeren ist mit dem Weinfarbstoff nicht identisch (2). Auch dieser Farbstoff schließt offenbar ein Glucosid ein. Die Eisenreaktion hat hier eine dunkelbraunrote Nuance. Nach PABST (3) ist der Himbeerfarbstoff ebenfalls in die Verwandtschaft des Oenocyanins zu stellen, doch fehlen weitere Untersuchungen hierüber ebenso, wie über den Kirschenfarbstoff, der weniger adsorbierbar ist als Weinfarbstoff und ein Triacetylprodukt liefern soll (4). Auch über den Farbstoff der Rosenblüten, der nach SENIER (5) krystallisierbare Alkaliverbindungen liefert, sind ausreichende Forschungen nicht vorhanden. Für Gräser liegen Angaben bezüglich Sorghum und Zuckerrohr vor. In Andropogon Sorghum fand PERKIN (6) einen Farbstoff Dhurrasantalin, $C_{16}H_{12}O_5$, der eine braune Eisenreaktion gibt, keine Methoxylgruppe enthält und in der Kalischmelze Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure liefert. Der rote Farbstoff der Sorghumblätter war durch PASSERINI als „Sorghin" beschrieben worden (7). Das Anthocyanin aus Zuckerrohr gibt nach SZYMANSKI (8) Gerbstoffreaktionen und hat Säurecharakter. Der violettrote Inhalt der Gerbstoffschläuche bei Musa weist nach NIEDERSTADT (9) alle Charaktere der Anthocyanine auf.

Der Farbstoff aus Verbenablüten hat nach GRIFFITHS die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ und liefert ein Diacetylderivat.

Den chemischen Erfahrungen von GRAFE läßt sich kaum etwas sicheres bezüglich der Bildungsgeschichte das Anthocyanins entnehmen. Es ist nicht unmöglich, daß das krystallisierte Anthocyanin, wie GRAFE annimmt, das primäre Produkt ist, woraus erst das glucosidische Pigment gebildet wird. Doch lehrt eine solche Annahme natürlich nicht, wie das Pigment zuerst auftritt. In dieser Hinsicht beanspruchen physiologische Erfahrungen von Miss WHELDALE (10) an Antirrhinumkreuzungen unser

---

1) LAURENT, Journ. Roy. Micr. Soc. (1890), p. 476. TERREIL, Bull. Soc. Chim., *44*, 2 (1885). MARQUIS, Pharm. Ztsch. Rußl. (1884), p. 186. SOSTEGNI, Chem. Zentr. (1895), *I*, 456; (1898), *I*, 61; (1902), *II*, 905. CARPENTIERI, Staz. sper. agr. ital., *41*, 637 (1909). — 2) ANDREE, Arch. Pharm., *216*, 90 (1880), hatte Identität behauptet. VOGEL, Chem.-Ztg. (1888), p. 175. NACKEN, Just Jahresber. (1895), *I*, 311; Chem. Zentr. (1895), *II*, 1084. R. HEISE, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *9*, 478 (1894). — 3) PABST, Bull. Soc. Chim., *44*, 363 (1885). — 4) ROCHLEDER, Ber. Chem. Ges., *3*, 238 (1870). G. MASONI, Staz. sper. agr. ital., *45*, 885 (1912). — 5) H. SENIER, Pharm. Journ. (3), *7*, 651 (1877). NAYLOR u. CHAPPEL, Ebenda (4), *19*, 231 (1904). — 6) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *97*, 220 (1910). — 7) PASSERINI, Just Jahresber. (1894), *I*, 399. — 8) SZYMANSKI, LENDERS u. KRÜGER, Ebenda (1896), *I*, 411. — 9) NIEDERSTADT, Chem. Zentr. (1876), p. 126. — 10) M. WHELDALE, Proc. Cambridge Phil. Soc., *15*, 137 (1909); Proceed. Roy. Soc., B. *79*, 288 (1907); *81*, 44 (1909); Journ. of Genetics, *1*, 133 (1911); Biochem. Journ., *7*, 87 (1913); Progress. rei botan., *3*, 457 (1910).

Interesse. Hier lassen sich nämlich durch Kreuzung von gelbblütigen und weißblütigen Formen anthocyaninhältige Hybride erzielen. Da nun die gelben Formen einen flavonartigen Farbstoff enthalten und die weißen Blüten Oxydasen führen, so kam WHELDALE zur Hypothese, daß das Anthocyanin durch Oxydation aus einem Chromogen entsteht, welches in diesem Falle den Flavonkörpern zuzurechnen ist, und in der Pflanze ursprünglich in Glucosidform vorkommt. Nach NIERENSTEIN (1) lassen sich in der Tat aus Quercetin, aus Chrysin sowie aus Euxanthon chinonartige Oxydationsprodukte gewinnen, welche die charakteristischen Farbstoffeigenschaften der Anthocyanine besitzen. Natürlich ist damit nicht gesagt, daß die Genese der Anthocyanine in allen Fällen dieselbe sein muß. Immerhin weisen aber noch andere Erfahrungen auf eine Entstehung von Anthocyanin durch Oxydationen und Abspaltungen hin. So hat LABCRDE (2) durch Kochen der festen Teile grüner Weintrauben mit verdünnter Salzsäure einen roten Farbstoff dargestellt, welcher ganz das Verhalten des normalen Weinfarbstoffes zeigte. Auch bei Campanula medium ist es nach KARZEL (3) möglich, durch HCl-Behandlung der noch grünen Blüten einen rötlichen Farbenton hervorzurufen. Daß andererseits Sauerstoff bei der Anthocyaninbildung eine Rolle spielt, geht aus chemischen und physiologischen Erfahrungen hervor. MALVEZIN (4) sah bei der Bildung des Weinfarbstoffes aus dem Chromogen, daß hierbei Sauerstoffzutritt unerläßlich ist. Wenn man Rhaphanusknöllchen nach MOLLIARD (5) in Gelatine eingebettet erzieht, so bleiben sie farblos, während sie bei Luftzutritt die charakteristische Rotfärbung annehmen. Bei der Anthocyaninbildung an Wundstellen von Amaryllis vittata ist nach PALLADIN (6) gleichfalls Sauerstoffzutritt unerläßlich. Besonders geht aber aus den Versuchen von COMBES (7) über den Gaswechsel von Blättern beim Auftreten und Verschwinden des Anthocyanins deutlich hervor, wie bei der Anthocyaninbildung Sauerstoff konsumiert wird und bei dessen Verschwinden weit stärkerer Sauerstoffverlust als normal eintritt. Die Rolle der Oxydasen bei der Anthocyaninbildung haben KEEBLE und ARMSTRONG (8) näher dargelegt. Einen interessanten Fall, wo Anthocyanin durch Oxydation aus einem Chromogen hervorgeht, hat BARTLETT (9) von einer Dioscorea bekannt gemacht, wo dieses Chromogen als Rhodochlorogen beschrieben worden ist. Wenn es richtig ist, daß die Narkosevorgänge mit einer Erschwerung der Sauerstoffversorgung zusammenhängen, wie von seiten der Schule VERWORNS behauptet worden ist, so könnten die Erfahrungen von O. RICHTER (10) über Hemmung von Anthocyaninbildung bei chloroformierten Pflanzen in einer nachteiligen Beeinflussung der Oxydationsvorgänge durch die angewendeten Narkotica eine Erklärung finden. Der Einfluß des Lichtes auf die Anthocyaninbildung ist augenscheinlich sehr verschieden und der Zusammenhang nicht durchsichtig genug um eine direkte Beeinflussung

---

1) NIERENSTEIN, Ber. Chem. Ges., *44*, 3487 (1911); *45*, 499 (1912); *46*, 649 (1913). — 2) J. LABORDE, Compt. rend., *146*, 1411 (1908); *147*, 753 u. 993 (1908). Auch KEEGAN, Chem. News, *107*, 181 (1913) erhielt beim Kochen farbloser Tannine rote anthocyaninartige Farbstoffe. — 3) R. KARZEL, Österr. bot. Ztsch., *56*, 348 (1906). Vgl. auch COMBES, Compt. rend., *153*, 886 (1911). KEEGAN, Chem. News, *101*, 218 (1910). — 4) MALVEZIN, Compt. rend., *147*, 348 (1908). — 5) MOLLIARD, Ebenda, *148*, 573 (1909). — 6) PALLADIN, Ber. Botan. Ges., *29*, 132 (1911). — 7) R. COMBES, Compt. rend., *150*, 1186 u. 1532 (1910); Rev. gén. Bot., *22*, 177 (1910). — 8) KEEBLE u. ARMSTRONG, Journ. of Genet., *2*, 277 (1912). — 9) H. BARTLETT, U. S. Dept. Agric. Bull., Nr. 264 (1913). — 10) O. RICHTER, Verh. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 276; Med. Klinik (1907), Nr. 34.

anzunehmen. H. FISCHER (1) fand Lichteinfluß nur in der Minderzahl der Fälle wirksam und nach KARZEL ist bloß bei der Blütenfärbung des Flieders ein Einfluß des Lichtes deutlich erkennbar. Doch ist es bekannt, daß z. B. Keimwurzeln, die im Dunkeln farblos sind, bei Lichtzutritt reichlich Anthocyanin bilden (2). In den Farbstoffbehältern der Fumariaceen bildet sich nach ZOPF (3) das Anthocyanin auch im Dunkeln aus. Über die Schnelligkeit der Anthocyaninbildung bei Keimlingen im Licht hat BATALIN (4) bei Fagopyrum Erfahrungen gesammelt. Zur Erzeugung einer Nachwirkung genügt vierstündige Beleuchtung bei entsprechender Temperatur.

In einer inhaltsreichen Arbeit hat OVERTON (5) darauf hingewiesen, daß weit verbreitet das Auftreten von rotem Zellsaft in enger Beziehung zum Zuckerreichtum der Zellen steht. Deshalb kann man auch bei vielen Pflanzen durch Einstellen der abgeschnittenen Blätter oder Zweige in 2—3 % ige Zuckerlösung stärkere Anthocyaninbildung künstlich hervorrufen. Diese später durch COMBES (6) weitgehend bestätigten Angaben erklären offenbar auch die Anthocyaninbildung nach Ringelung von Zweigen oberhalb der Verletzungsstelle, die LINSBAUER, COMBES, BUSCALIONI ausführlich geschildert haben (7). Vielleicht lösen in analoger Weise auch Insektenstiche die Anthocyaninbildung aus, sowie pilzliche Parasiten (8). Andererseits darf nicht verschwiegen werden, daß manche Anthocyaninbildungen auf den Mangel an gewissen Nahrungsbestandteilen zurückgeführt worden sind, so das Auftreten von Anthocyanin im Halm von Hordeum auf Mangel an PO_4 und N (9), und manche Erscheinungen der Herbstfärbung (10). Interessant ist die Angabe von CZARTKOWSKI (11), wonach man die Zuckerwirkung auf die Bildung von Anthocyanin noch steigern kann, indem man Phloroglucin hinzufügt. Andere mehrwertige Phenole hatten nicht die gleiche Wirkung.

Nach OVERTONS Feststellung ist ferner unleugbar ein Einfluß der Temperatur auf die Anthocyaninbildung vorhanden, und zwar begünstigen niedere Temperaturen das Eintreten der Rotfärbung. Damit steht offenbar die gesättigte Färbung der Blätter und Blüten der Frühjahrspflanzen im Zusammenhang (12), sowie die reichliche Anthocyaninbildung bei Alpenpflanzen, arktischen Gewächsen (13) und winterlichen Laubblättern. Es ist nicht bekannt, ob solche Organe allgemein reicher an Zucker sind, wenn man von der Tatsache, daß unter diesen Verhältnissen weniger Stärke und reichlicher Zucker abgelagert wird, absieht. Doch dürfte LIDFORSS (14) im Recht sein, wenn er die vermehrte Kälteresistenz solcher Pflanzen mit dem Anthocyaningehalt in Beziehung bringt, da auch be-

---

1) H. FISCHER, Flora, *98*, 380 (1908). Vgl. auch LAURENT, Just Jahresber. (1893), *I*, 34. — 2) Vgl. SCHELL, Ebenda (1877), p. 562. CHARTIER u. COLIN, Rev. gén. Bot., *23*, 264 (1911). — 3) W. ZOPF, Gerbstoff- u. Anthocyanbehälter d. Fumariaceen (Cassel 1886). — 4) BATALIN, Just Jahresber. (1879), *I*, 226. LANDEL, Compt. rend., *117*, 314 (1893). — 5) OVERTON, Jahrb. wiss. Botan., *33*, 171 (1899). Auch KATIC, Diss. (Halle 1905). — 6) COMBES, Compt. rend., *148*, 790 (1909); Ann. Sci. Nat. (9), *9*, 275 (1909). — 7) L. LINSBAUER, Österr. bot. Ztsch., *51*, 1 (1901); Wiesner-Festschr. (Wien 1908), p. 421. R. COMBES, Bull. Soc. Bot. (4), *9*, 227 (1909); Ann. Sci. Nat., *16*, 1 (1912). BUSCALIONI u. TRINCHIERI, Malpighia, *21*, 176 (1907). — 8) Vgl. F. LUDWIG, Verh. Naturwiss. Ver. Brandenburg, *31* (1889). MIRANDE, Compt. rend., *145*, 1300 (1907); *143*, 413 (1906). — 9) SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 29 (1906). — 10) KEEGAN, Chem. News, *102*, 213 (1910). — 11) CZARTKOWSKI, Sitz.ber. Warschauer Ges. d. Wiss. (1911), Lief. 1. — 12) F HILDEBRAND, Beihefte bot. Zentr., *22*, I, 72 (1907). — 13) TH. WULFF, Botan Beobacht. auf Spitzbergen (Lund 1902), p. 35. Hier Angaben über gefärbte Zellmembranen. — 14) B. LIDFORSS, Botan. Notiser (1909), *II*, 65.

richtet wird, daß die anthocyaninreichen Varietäten der Buche usw. im Norden winterhärter sind als die gewöhnlichen Formen (1). Eine der auffälligsten Erscheinungen an tropischen Bäumen ist wieder die intensive Rotfärbung der jungen Blätter durch anthocyaninhaltige Pigmente, die außerordentlich häufig wiederkehrt (2). Die Biologie dieser Erscheinungen bedarf noch näherer Untersuchungen. Zweifellos nehmen, wie STAHL (3) dargetan hat, anthocyaninreiche Blätter bei Bestrahlung eine höhere Temperatur an, als anthocyaninfreie Blätter, denn die Temperaturdifferenz zugunsten der roten Blätter beträgt nach den thermoelektrischen Messungen von SMITH (4) 5—10°. Ob aber damit nun wie STAHL annimmt, ein transpirationssteigerndes Element gegeben ist, welches dem verzögernden Einfluß der feuchten Luft entgegenwirkt, oder die Erwärmung eine Steigerung der Assimilation sowie der Atmung zum ökologischen Ziele hat, oder ob wir es mit einem Chlorophyllschutz zu tun haben, muß noch dahingestellt bleiben. In früherer Zeit wurde bezüglich des Anthocyanins häufig die Lichtschirmhypothese vertreten, die KERNER (5) begründet und KNY (6) experimentell zu stützen versucht hat. Da aber ENGELMANN (7) nachgewiesen hat, daß das Anthocyanin die für die Chlorophyllfunktion und Chlorophyllzerstörung wirksamen roten Strahlen fast ungeschwächt durchläßt, und die Absorptionskurve des Anthocyanins einen ungefähr komplementären Verlauf zur Absorptionskurve des Chlorophylls hat, so schien es, als ob die Rolle des Anthocyanins als Lichtschirm nicht glaubwürdig wäre. Gegen die Versuche von KNY, welche zeigten, daß hinter einem Schirm von Anthocyaninlösung Chlorophyllösung weniger rasch entfärbt wird, ließ sich einwenden, daß die Gesamtstrahlung durch die Farbstofflösung bis zur Unwirksamkeit geschwächt wird. Es könnte nun allerdings das Anthocyanin zur Abwehr der Wirkung aktinischer Strahlen dienen, die im tropischen Sonnenlicht, aber auch im Alpenklima viel mehr in Betracht kommen, als in der gemäßigten Talzone. Von diesem Gesichtspunkte aus würde auch die lange Zeit hindurch verpönte Lehre von PICK (8), wonach das Anthocyanin Strahlen abzuwehren habe, welche die Lösung und Wanderung der Stärke durch Affizierung diastatischer Enzyme zu schädigen imstande sind, eine erneute Berechtigung gewinnen. Die von MIYOSHI (9) geschilderte Trockenröte des Laubes tropischer Bäume dürfte wohl ebenfalls eine Reaktion auf aktinische Wirkungen sein.

Die lange Zeit umstrittene Frage bezüglich der relativen Assimilationsenergie anthocyaninhaltiger Blätter wurde von JUMELLE (10) dahin beantwortet, daß Blutbuche und Blutahorn bis sechsmal weniger intensiv assimilieren als die grünen Formen. GRIFFON (11) hat darauf erwidert, daß Anthocyaninblätter ebenso stark assimilieren wie grüne, was auch mit

---

1) HRYNIEWIECKI, Botan. Zentr., *101*, 248 (1906). ABBOTT, Nature, *80*, 429 (1909). TISCHLER, Beihefte bot. Zentr., *18*, I, 452 (1905). — 2) Vgl. TH. WEEVERS, Ann. jard. bot. Buitenzorg (II), Suppl. *3*, 313 (1910). — 3) STAHL, Ebenda (II), *13*, 137 (1896). — 4) A. M. SMITH, Proc. Cambridge Phil. Soc., *14*, 296 (1907). — 5) KERNER V. MARILAUN, Pflanzenleben, 1. Aufl., *1*, 364, 455, 485 (1887). — 6) L. KNY, Botan. Ztg. (1894), *2*, 55; Botan. Zentr., *56*, 272 (1893). Vgl. auch BUSCALIONI u. POLLACCI, Atti Ist. bot. Pavia, *8* (1902). — 7) TH. ENGELMANN, Botan. Ztg. (1887), p. 425. — 8) H. PICK, Botan. Zentr., *16*, 281 (1883). JOHOW, Jahrb. wiss. Botan., *15*, 1 (1884). HEINSIUS u. KONING, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 1414. BERTHOLD, Untersuch. z. Physiol. d. pflanzl. Organisation, *2*, 1, 83 (1904). — 9) MIYOSHI, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *27*, Art. 2 (1909). — 10) JUMELLE, Compt. rend., *111*, 380 (1890). — 11) GRIFFON, Ann. Sci. Nat. (8), *10*, 1 (1899).

den Angaben von ENGELMANN über die optischen Eigenschaften des Anthocyanins im Einklange zu sein schien. Doch sind in Untersuchungen von PLESTER (1) neuerdings sowohl der assimilatorische als der Atmungsgaswechsel der „Varietates atrosanguineae“ geringer gefunden worden als bei den grünen Stammformen, besonders bei geringer Lichtintensität. Es erscheint die Rotblätterigkeit nicht eine zweckmäßige Anpassung, sondern eher eine retrograde Aberration vom Haupttypus zu sein.

Die Leichtzersetzlichkeit des Anthocyanins zeigt sich mitunter auffällig in der lebenden Pflanze. Manche Blüten von Acanthaceen, Ruellia u. a., verbleichen schon beim Welken, wie ich auf Java und Ceylon in einer Reihe von Fällen beobachtete. Von den in unseren Gewächshäusern kultivierten Brunfelsia-Arten sowie bei Lycium ist das gleiche Verhalten leicht festzustellen. Noch leichter verblassen gewisse Blüten, wie FITTING gezeigt hat (2), bei Anwendung höherer Temperaturen und es läßt sich auch an chloroformierten Blüten sowie am Extrakt das Verbleichen beobachten. An Ajuga und Strobilanthes hat DE TONI (3) den Farbenwechsel beim Erwärmen gesehen. Die Farbenänderungen an Cichoriumblüten haben KASTLE und HADEN (4) näher verfolgt und mit dem wechselnden Gehalt an Oxydasen und Säuren in Beziehung bringen wollen.

Schließlich sind auch chemische Einflüsse auf die Anthocyaninbildung zu erwähnen, worunter der schon von SCHÜBLER und LACHENMEYER (5) beschriebene fördernde Einfluß von Eisensalzen und Alaun auf die Farbensättigung mancher Blüten, wie Hydrangea hortensis, hervorzuheben ist. Nach den Versuchen von MOLISCH (6) färben sich in der Tat Hortensiablüten bei Darreichung dieser Salze viel intensiver blau. Dasselbe fand ICHIMURA (7) und auch VOUK (8), der bemerkt, daß bei Phlox nur negative Ergebnisse bei Alaundarreichung erzielt werden konnten. Alaun wirkt besser als Aluminiumsulfat. Auf die Beteiligung der Oxydasen bei diesen Vorgängen oder eine andere Analyse des Prozesses ist aber keine dieser Arbeiten eingegangen und der Mechanismus der Alaunwirkung daher noch völlig unbekannt. Nach KATIC sollen OH-Ionen die Anthocyaninbildung fördern (9).

§ 7.

Die Algenchromatophoren und deren Farbstoffe (10).

Die Algen bieten bezüglich ihres Assimilationsapparates manche Besonderheiten dar, welche eine selbständige Erörterung verlangen, wenngleich nach dem heutigen Wissen darüber kein Zweifel besteht, daß die Assimilationsvorgänge bei den Algen der verschiedensten Gruppen mit der Chlorophylltätigkeit bei den höheren Pflanzen wesensgleich sind. Auch bei den Algen dürfen wir annehmen, daß die assimilatorische Funktion stets von distinkten protoplasmatischen Organen, Chromatophoren, besorgt wird und, entgegen älteren Angaben, „formloses“ diffus

---

1) W. PLESTER, Beitr. Biolog. d. Pfl., *11*, 249 (1912). — 2) H. FITTING, Ztsch. f. Botan., *4*, 81 (1912). — 3) DE TONI, C. r. Assoc. Franc. Av. Sci. Reims (1907), p. 415. — 4) J. H. KASTLE u. HADEN, Amer. Chem. Journ., *46*, 315 (1911). — 5) G. SCHÜBLER u. LACHENMEYER, Journ. prakt. Chem., *1*, 46 (1834). — 6) MOLISCH, Botan. Ztg. (1897), *I*, 49. — 7) ICHIMURA, Coll. Sci. Tokyo (1903), *18*, 1. — 8) V. VOUK, Österr. bot. Ztsch., *58*, 236 (1908). — 9) KATIC, Diss. (Halle 1905). — 10) Vgl. OLTMANNS, Morphol. u. Biol. d. Algen, *2*, 117, 144 (1906). Viele interessante Angaben über Algenchromatophoren bei E. KÜSTER, Ztsch. allgem. Physiol., *4*, 221 (1904).

im Plasma verteiltes Chlorophyll nicht vorkommt (1). Selbst bei den Cyanophyceen, deren Zellstruktur noch in manchen Stücken kontrovers ist, steht nichts im Wege, die gefärbte wandständige Plasmapartie als Chromatophor aufzufassen, der, wenigstens in manchen Fällen, aus dicht zusammengedrängten Einzelchromatophoren bestehen könnte. Eine Eigentümlichkeit sehr zahlreicher Algenchloroplasten ist die Ausbildung stark lichtbrechender, anscheinend eiweißreicher Inhaltskörper, die wir nach SCHMITZ (2) als Pyrenoide zusammenfassen. Ihre Natur ist in morphologischer und in physiologischer Hinsicht noch wenig aufgehellt. SCHMITZ nahm an, sie könnten sowohl durch Neubildung als durch Teilung entstehen. Nach CHMIELEWSKIJ (3) scheint bei Zygnema nur eine Vermehrung durch Teilung vorzukommen. OVERTON (4) beobachtete bei Gonium und bei Volvox Auflösung und Neubildung von Pyrenoiden. SCHMITZ neigte der Ansicht zu, daß es sich in ihnen um Anhäufung von Reservestoffen handle. Für Hydrodictyon hat TIMBERLAKE (5) dargelegt, daß die Pyrenoide mit der Bildung der Stärkekörner in Beziehung zu bringen sind. Jedenfalls ist aber die Natur dieser Beziehungen zu den Stärkekörnchen, welche oft die Pyrenoide in großer Zahl umgeben, noch gänzlich unklar. LAGERHEIM (6) wies in den Pyrenoiden von Prasiola Eiweißkrystalle nach, SCHIMPER desgleichen bei Bryopsis. Außerhalb der Algen konnte SCHMITZ nur noch bei Anthoceros Pyrenoide finden. Nach HANSGIRG (7) enthalten aber auch die Chloroplasten im Protonema mancher Laubmoose Pyrenoide. Andererseits fehlen Pyrenoide großen Algengruppen, wie den Phaeophyceen und Characeen ganz, und sind bei den Florideen nur selten anzutreffen. GERASSIMOW (8) hat gezeigt, daß auch in den kernlosen Spirogyrazellen Stärkebildung und Kohlensäureassimilation stattfinden kann.

Während bei Blütenpflanzen die Chloroplasten nur bei einigen sehr chlorophyllarmen Saprophyten, wie Neottia, nicht deutlich grün gefärbt sind, ist es bei den Algen überaus häufig, daß andere Farbentöne vorherrschen: braun bei allen Phaeophyceen, Diatomeen und Peridineen, lebhaft rot bei den Florideen, blaugrün bei den Cyanophyceen, wozu eine große Reihe von Mischfärbungen kommt. Dort, wo der Chlorophyllfarbstoff schon beim ersten Augenschein hervortritt, wie bei den Chlorophyceen und Characeen, läßt sich der grüne Farbstoff ohne weiteres mit dem Phanerogamenchlorophyll identifizieren, wenngleich es noch nicht bekannt ist, wie weit die bei den Blütenpflanzen verbreiteten beiden Chlorophyllkomponenten auch bei den Grünalgen vorkommen. Das Algenchlorophyllspektrum wurde bereits von GR. KRAUS mit dem Spektrum des Phanerogamenchlorophylls verglichen (9). Aber auch für die Phaeophyceen ist an der Existenz von Chlorophyll nicht zu zweifeln und ebenso ist bei den Florideen Chlorophyll vorhanden. Auf die verschiedenen Ansichten sowie über die bisher gefundenen Differenzen des

---

1) Z. B.: JUST, Botan. Ztg. (1882), Nr. 1. SCHMITZ [Chromatophoren der Algen (1882), p. 5] hat auf die Unrichtigkeit dieser Auffassung nachdrücklich hingewiesen. — 2) SCHMITZ, Ebenda (1882); Jahrb. wiss. Botan., *15*, 1 (1884). — 3) W. CHMIELEWSKIJ, Botan. Zentr., *69*, 277 (1897); *77*, 108 (1899). — 4) OVERTON, Ebenda, *39*, 148 (1889). KLEBS, Botan. Ztg. (1891), Nr. 48. STRASBURGER, Zellbildung u. Zellteilung (1875). ZIMMERMANN, Beihefte bot. Zentr., *4*, 93 (1894). — 5) TIMBERLAKE, Ann. of Botan., *15*, 619 (1901); Science, *17*, 460 (1903). — 6) LAGERHEIM, Ber. Botan. Ges. (1892), p. 366. SCHIMPER, Jahrb. wiss. Botan., *16*, 78 (1885). A. MEYER, Botan. Ztg. (1883). — 7) HANSGIRG, Flora (1886). — 8) GERASSIMOW, Zur Physiologie d. Zelle (Moskau 1904). — 9) GR. KRAUS, Chlorophyllfarbstoffe (1872), p. 36. Chlorophyll v. Hydrurus: NEBELUNG, Botan. Ztg. (1878), p. 388.

Fucaceenchlorophylls mit dem Phanerogamenchlorophyll wird weiter unten zurückzukommen sein. HANSEN (1), der zuerst aus Fucus das Chlorophyll darstellte, hat für diese Algengruppe ferner das Vorkommen carotinartiger Pigmente erwiesen und es ist nach den umfassenden Beobachtungen von TAMMES, KOHL, TSWETT, KYLIN und anderen Forschern nicht daran zu zweifeln, daß Farbstoffe vom Charakter des Carotins und Xanthophylls hier überall vorkommen, und eigenartige xanthophyllähnliche Pigmente werden voraussichtlich bei den braungefärbten Algen für die auffallende Farbennuance verantwortlich zu machen sein. Nur den Algen und nur in beschränktem Umfange sind die als Phycoerythrin und als Phycocyanin bezeichneten Chromatophorenpigmente eigen, die beide offenbar in verschiedenen Modifikationen vorkommen. Im Zellsaft gelöste Pigmente sind hingegen bei den Algen selten. LAGERHEIM (2) hat aus Zygnema (Pleurodiscus) purpureum einen solchen rotvioletten Farbstoff isoliert und als Phycoporphyrin beschrieben. Mit Anthocyanin ist dieses Pigment keineswegs identisch, wenn es auch in spektroskopischer Hinsicht mit diesem einige Ähnlichkeiten aufweist und so wie dieses in Gemeinschaft mit Gerbstoffen vorkommt. Alkali färbt das Phycoporphyrin gelbrot, Säure bläulichgrün. Daß Algen, wie besonders die Versuche von RADAIS (3) an Chlorella und jene anderer Forscher bei niederen Chlorophyceenformen gezeigt haben, ihr Chlorophyll auch im Dunkeln ausbilden können, wurde bereits an anderer Stelle erwähnt. Nach PHIPSON (4) soll die Assimilationstätigkeit einzelliger Chlorophyceen eine relativ sehr energische sein. Den assimilatorischen Gaswechsel bei Algenreinkulturen hat CHARPENTIER (5) an Cystococcus humicola untersucht. Die Algenchloroplasten speichern nicht immer Amylum als Reserven, sondern sehr häufig Kohlenhydrate anderer, teilweise noch unbekannter Art. Die Florideenstärke steht der gewöhnlichen Stärke relativ nahe. Die Vaucheriachloroplasten scheinen nach den Feststellungen von ERNST und FLEISSIG befähigt zu sein, Fett als Reservestoff zu speichern, wobei aber dessen Beziehungen zu den primären Assimilationsprodukten noch unbekannt sind (6). BEIJERINCK (7) hält das in den Chromatophoren der Diatomeen, Peridineen und Chrysomonaden auftretende Fett für das erste sichtbare Assimilationsprodukt dieser Organismen. Erwähnt sei noch die oft auffallend stark flüssige Konsistenz der Algenchromatophoren, die manchmal direkt zerfließlich genannt werden müssen. Dies erschwert, wie bei Hydrodictyon und auch bei manchen Florideen, die Untersuchung und Deutung dieser Gebilde nicht unbeträchtlich.

Das hervorragendste Interesse beansprucht im Assimilationsprozesse der Algen die Bedeutung der roten, blauen und braunen Pigmente, welche so häufig das Chlorophyll begleiten. Zweifellos müssen die Lichtverhältnisse, unter welchen die verschiedenen Algen leben, mit der physiologischen Funktion dieser Pigmente in Zusammenhang gebracht werden. Nach BERTHOLD (8) reicht im Golf von Neapel die Algenvegetation bis höchstens 120—130 m unter den Wasserspiegel herab.

---

1) A. HANSEN, Botan. Ztg. (1884), p. 649; Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 289 (1885). — 2) LAGERHEIM, Über das Phycoporphyrin (Christiania 1895); Botan. Zentr., *64*, 115 (1895). — 3) RADAIS, Compt. rend., *130*, 793 (1900). — 4) PHIPSON, Chem. News, *70*, 223 (1894); Compt. rend., *121*, 719 (1895). — 5) CHARPENTIER, Ebenda, *134*, 671 (1902). Reinkultur vgl. auch E. G. PRINGSHEIM, Beitr. Biol. d. Pfl., *11*, 305 (1912). — 6) ERNST, Beihefte bot. Zentr., *13*, 127 (1903). FLEISSIG, Diss. (Basel 1900). — 7) BEIJERINCK, Rec. trav. bot. Néerland., *1*, 28 (1904). — 8) BERTHOLD, Mitteil. d. zoolog. Stat. Neapel, *3*, IV (1882). Dysphotische Flora tropischer Gewässer: KOORDERS, Botan. Zentr., *89*, 306 (1902).

In dieser Tiefe wird das Licht so wenig intensiv, daß die Algenvegetation gänzlich erlischt. Die dunkelsten Tiefen werden nur von Rotalgen bewohnt, und ebenso finden sich höher oben in schattigen Grotten nur Florideen, welche also als die typischen Schattenpflanzen unter den Meeresalgen anzusehen sind. Die seichten, besser beleuchteten Küstengewässer werden wieder von den Braunalgen bevorzugt und die Grünalgen bewohnen im allgemeinen die hellsten Regionen. Bei den ombrophilen Formen sind, wie BERTHOLD (1) gezeigt hat, nicht selten in den „irisierenden Platten" Einrichtungen zur Verstärkung des Lichtes durch Reflexion getroffen und auch die von SVEDELIUS (2) bei tropischen Nitophyllumarten angetroffenen scheibenförmigen Inhaltskörper dienen demselben Zwecke. Wie die Ausbildung der Chromatophoren in den inneren Gewebeschichten beweist, vermögen diese Algen selbst noch relativ sehr geschwächtes Licht für die Assimilation auszunutzen (3).

Die interessanten Experimentaluntersuchungen von ENGELMANN und GAIDUKOV (4) haben nun gezeigt, daß die Farbe wenigstens bei gewissen Algen nicht unbedeutend durch Darbietung farbigen Lichtes beeinflußt werden kann. Bei den untersuchten Oscillariaarten bestand die Wirkung des farbigen Lichtes unverkennbar darin, daß die Algen jenen Farbenton annahmen, welcher zu dem angewendeten Lichte komplementär war. ENGELMANN nannte diese Reaktion daher „Komplementäre chromatische Adaptation". Diese Versuche sind von einigen Forschern mit Erfolg wiederholt, von anderen hingegen entschieden bestritten worden (5). Sicherlich ist ein positiver Erfolg nicht bei allen Formen von Oscillaria zu erzielen (6). Zu wenig beachtet hat man bisher die Herstellung gleicher Lichtintensitäten bei verschiedenfarbigem Licht. Daß sich Farbenveränderungen in intensivem Lichte einstellen, geht unter anderem aus den Versuchen von NADSON (7) hervor, welche zeigten, daß Cyanophyceen bei intensiver Beleuchtung einen hellgoldgelben Farbenton zeigen und Florideen braungelb werden. In GAIDUKOVs Experimenten war nach 2 Monaten die Mehrzahl der ursprünglich unrein violettgefärbten Fäden im roten Lichte grün gefärbt, in gelbem Lichte blaugrün, in grünem Lichte rot, in blauem Lichte braungelb. Aber nur lebende Algen reagieren in dieser Weise (8). Trotzdem nimmt GAIDUKOV an, daß es sich um eine direkte Lichtwirkung auf die Chromatophorenpigmente unter Änderung ihrer chemischen Struktur handle, und er erinnert an die Erscheinungen der optischen Resonanz. Zu bedenken bleibt allerdings, daß es sich voraussichtlich nur um verschieden intensive Produktion der einzelnen Chromatophorenpigmente, eventuell um Änderungen in deren Verteilung in den Cromatophoren handeln dürfte. Die bei Chrysomonaden und Diatomeen in Moorwässern zu beobachtende Grünfärbung an Stelle der sonstigen Braunfärbung gehört

1) BERTHOLD, Jahrb. wiss. Botan., *13*, 569 (1882). — 2) N. SVEDELIUS, Svensk. Botan. Tidskr., *3*, 138 (1909). — 3) WILLE, Biol. Zentr., *15*, 529 (1895). — 4) ENGELMANN, Arch. Anat. u. Physiol., Suppl. (1902), p. 333; Verh. physiol. Ges. (1902/03), p. 24. GAIDUKOV, Abhandl. Berlin. Ak. (1902); Ber. Botan. Ges., *21*, 484, 517 (1903); *22*, 23 (1904). — 5) Für Lyngbya: DANGEARD, Compt. rend., *153*, 293 (1911). Im hiesigen Institute ergaben sich gleichfalls positive Resultate für ein Phormidium (BORESCH). — 6) Vgl. GAIDUKOV, Zentr. Bakt. II, *14*, 206 (1905). KLINGSTEDT, Finsk. Vet. Soc. Förh., *51*, Nr. 1 (1909). B. SCHINDLER [Ztsch. f. Bot., *5*, 497 (1913)]; P. MAGNUS u. B. SCHINDLER [Ber. Botan. Ges., *30*, 314 (1912)], hält allerdings alle beobachteten Umfärbungen nicht für Beleuchtungswirkungen, sondern für die Folge bestimmter Ernährungsbedingungen. Vgl. auch K. BORESCH, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 145 (1913). E. G. PRINGSHEIM, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*, 49 (1913). — 7) NADSON, Bull. Jard. bot. St. Pétersb., *8*, 121 (1908). — 8) GAIDUKOV, Ber. Botan. Ges., *24*, 1 (1906).

offenbar in dasselbe Erscheinungsgebiet hinein (1). Im ganzen entsprechen die Verhältnisse der komplementären chromatischen Adaptation allerdings der Lichtzusammensetzung in verschiedenen Meerestiefen, wo das rote Licht nur in den oberen Schichten reichlich zur Verfügung steht und das blaugrüne Licht, das zu der Florideenfärbung komplementär ist, in den tiefen Schichten vorherrscht.

Das Studium der einzelnen Algenpigmente hat eine Fülle von einschlägigen Tatsachen geliefert, über welche nun berichtet werden soll.

A. Farbstoffe der Cyanophyceen. Zuerst befaßten sich Nees und Kützing (2) mit den Pigmenten von Oscillaria, und der letztere Forscher zeigte, daß diese Algen neben Chlorophyll einen blauen, wasserlöslichen Farbstoff enthalten, welchen er Phycocyan nannte. Allerdings hielt er denselben für ein postmortal gebildetes Produkt. F. Cohn (3) verstand unter seinem Phycochrom den ganzen Komplex der Oscillariafarbstoffe, also Chlorophyll + Phycocyan. Im Alkoholextrakt von Oscillarien konstatierten sodann Kraus und Millardet (4) noch einen dritten, gelben Farbstoff,

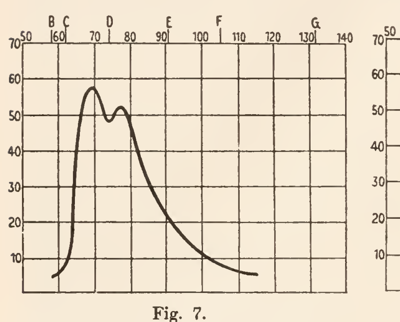


Fig. 7.
Absorptionskurve einer Phycocyanlösung, blaue Modifikation aus einer Phormidiumart (nach Kylin).

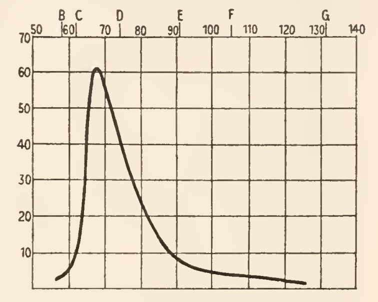


Fig. 8.
Absorptionskurve einer Phycocyanlösung, blaugrüne Modifikation aus der Floridee Ceramium rubrum (nach Kylin).

den sie Phycoxanthin benannten. Alle drei Farbstoffe lassen sich auch mit Hilfe der Alkoholmethode nach E. Liebaldt (5) nebeneinander mikroskopisch nachweisen, indem Chlorophyll und xanthophyllartige Pigmente krystallinisch ausfallen und Phycocyanin in den Zellen eine reinblaue Lösung bildet. Über das Cyanophyceenchlorophyll fehlen Spezialuntersuchungen und es ist nicht bekannt, ob es ein Gemisch aus den beiden auch bei Phanerogamen vorkommenden Chlorophyllarten darstellt. Auch das Phycoxanthin bedarf einer Untersuchung. Es ist wohl sicher eine Mischung von Carotin und xanthophyllartigen Farbstoffen verschiedener Art. Das Phycocyanin kommt nicht allein bei Cyanophyceen vor, sondern wurde bei Florideen durch Kylin (6) mehrfach nachgewiesen. Wesensgleich ist damit auch der von Kraus und Askenasy (7) untersuchte Farbstoff aus den Gonidien der Flechte Peltigera canina. Auch die von Nägeli (8) als „Gloeocapsin" und

1) Vgl. Schorler, Verh. Nat. Ges. (1907), *2*, I. 237. — 2) Nees, Lieb. Ann., *17*, 75 (1837). Kützing, Phycologia general., p. 20; Phil. Botan., *I*, 165; Arch. Pharm., *41*, 38. — 3) F. Cohn, Arch. mikrosk. Anatom., *3*, 19 (1867). — 4) G. Kraus u. Millardet, Bull. Soc. Sci. Nat. Strasbourg (1868), p. 22. — 5) E. Liebaldt, Ztsch. f. Botan., *5*, 65 (1913). — 6) Kylin, Svensk. Botan. Tidskr., *6*, 531 (1912). — 7) Askenasy, Botan. Ztg. (1869), p. 790. — 8) Nägeli, Das Mikroskop, p. 505.

„Scytonemin“ beschriebenen Pigmente gehören zum Phycocyaninbegriffe. In neuerer Zeit haben sich vor allem MONTEVERDE, MOLISCH und KYLIN mit dem Phycocyanin näher befaßt (1), und wir wissen durch diese Arbeiten, daß das Phycocyanin kein einheitlicher Begriff ist, sondern daß es mehrere, durch ihre Farbe unterschiedene Modifikationen dieses Farbstoffes gibt, was für die Beurteilung der komplementären chromatischen Adaptation von Interesse ist. Phycocyanin ist bei Gegenwart kleiner Mengen von Salzen oder Alkalien in Wasser löslich, in Alkohol und Äther unlöslich und kann aus der wässerigen Lösung, wie MOLISCH zuerst gezeigt hat, durch Sättigen mit Ammoniumsulfat ausgesalzen werden, wobei es in Krystallform ausfällt. Phycocyanin ist stickstoffhaltig, seine Lösung gerinnt beim Erhitzen und wird farblos. Säuren fällen es flockig aus, während es in Alkali in Lösung bleibt. Nach seinem Verhalten faßt man es als eiweißartiges Pigment auf Pepsinbehandlung gestattet nach KYLIN die Protein- und Farbstoffkomponente im Phycocyanin voneinander zu trennen. Die verschiedenen von MOLISCH und KYLIN aufgefundenen Modifikationen des Phycocyanins unterscheiden sich durch Farbe, Fluorescenz, Krystallisationsfähigkeit und die spektroskopischen Verhältnisse. Bei Cyanophyceen fand MOLISCH mindestens drei verschiedene Modifikationen und ebensoviele unterscheidet KYLIN für Florideen. Nach der Farbe kann man ein blaugrünes, ein blaues und ein blauviolettes Phycocyanin voneinander trennen. Die Fluorescenz ist karminrot in verschiedenen Nuancen. Im Absorptionsspektrum zeigen alle Phycocyanine ein kräftiges Band zwischen C und D im Orange. ENGELMANN (2) bestimmte die Lage der Hauptabsorption mit $\lambda = 620 \mu\mu$. Die Absorption ist bei D noch ziemlich stark und nimmt gegen E hin ab. Von da steigt die Absorption wieder an. Das von BOCAT (3) von Oscillaria Cortiana beschriebene rote Phycocyanin rechnet KYLIN nach seinen Eigenschaften zum Phycoerythrin. Das Phycocyanin von Ceramium rubrum besitzt nach KYLIN zwei Absorptionsbänder neben dem in Orange zwischen C und D, ein Band im Grün zwischen D und E. ENGELMANN fand das Assimilationsoptimum übereinstimmend mit der Hauptabsorption des Phycocyanins. Im Zustande des Stickstoffhungers unterbleibt nach BORESCH und nach PRINGSHEIM die Chlorophyllbildung ebenso wie die Phycocyaninbildung (4).

Auf die vielfach strittige Angelegenheit der Zellstruktur der Cyanophyceen kann hier nicht näher eingegangen werden (5). Der allein gefärbte periphere Teil des Protoplasten läßt sich durch FH-Säurebehandlung isolieren. Es fehlt nicht an Angaben, nach welchen distinkte Chromatophoren auch in Mehrzahl innerhalb einer Zelle, bei gewissen Cyanophyceenformen zu unterscheiden sein sollen (6).

B. Die Farbstoffe der Peridineen und Diatomeen. Bis auf wenige farblose Diatomeenformen, zu denen mehrfach studierte Nitzschia-Arten (7) gehören, sind diese einzelligen Algen braun gefärbt und enthalten

1) N. A. MONTEVERDE, Acta Hort. Petropol., *13*, 170 (1893). MOLISCH, Botan. Ztg. (1895), *1*, 131; Sitz.ber. Wien. Ak., *115*, I, 795 (1906). H. KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *69*, 169 (1910); *76*, 396 (1912). — 2) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1884), p. 90. Vgl. auch NADSON, Botan. Zentr., *53*, 315 (1893). — 3) L. BOCAT, Soc. Biol. (7. Jan. 1908). SAUVAGEAU, Botan. Zentr., *108*, 15 92 (1909). — 4) K. BORESCH, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 145 (1913). E. G. PRINGSHEIM, Beitr. Biolog. d. Pfl., *12*, 1 (1913). — 5) Vgl. A. FISCHER, Cyanophyceen u. Bakterien (1897), p. 24. PALLA, Jahrb. wiss. Botan., *25*, 511 (1893). KOHL, Organisation d. Cyanophyceenzelle (1903). E. ZACHARIAS, Botan. Ztg., *65*, II, 267 (1907). GUILLIERMOND, Compt. rend., *141*, 427 (1905); Soc. Biol. (1905), p. 639 u. 641. — 6) Vgl. TANGL, Denkschr. Wien. Ak., *48*, II, 1 (1884). LAGERHEIM, Ber. Botan. Ges., *2*, 302 (1884). — 7) F. COHN, W. BENECKE, Jahrb. wiss. Botan., *35*, 535 (1900). G. KARSTEN, Flora (1901), Erg.-Bd., p. 404. O. RICHTER, Denkschr. Wien. Ak., *84*, 657 (1909).

gut ausgebildete Chromatophoren, bei den Diatomeen als „Endochromplatten“ bezeichnet, in größerer oder geringerer Zahl. Daß manche Peridineen diffus verteilten Farbstoff enthalten, hat sich nicht bestätigt (1). Farbstoffhaltige Formen können nach KARSTEN bei xenotropher Ernährung Verkümmerung der Chromatophoren und Abnahme an Farbstoff erleiden. Ob die Grünfärbung mancher Peridineen ein normales Vorkommnis ist, wie angegeben wird, ist zu bezweifeln. Pyrenoide sind bei Diatomeenchromatophoren vorhanden, doch sollen sich solche nach MERESHOWSKY (2) auch außerhalb der Chromatophoren finden, und andererseits Pigment führende Elaioplasten vorkommen. Bis auf einzelne Peridineen, wo WARMING (3) Stärkeeinschlüsse in den Chromatophoren fand, fehlt Amylum allen Diatomeen und Peridineen. Das in den Chromatophoren eingeschlossene Reservematerial ist Fett (4).

Daß Diatomeen beim Tode durch Eintrocknen grüne Farbe annehmen, bewog zuerst KÜTZING (5) diesen Algen Chlorophyll zuzuerkennen, zumal der mit Alkohol extrahierte Farbstoff in seinen optischen Eigenschaften gut mit dem Chlorophyll der höheren Pflanzen übereinstimmte. Den braunen Diatomeenfarbstoff unterschied NÄGELI (6) unter dem Namen „Diatomin“ als ein spezielles Pigment. KRAUS und MILLARDET schrieben den Diatomeen neben Chlorophyll einen Gehalt an Phycoxanthin zu. Wasserlösliche Pigmente enthalten weder Diatomeen noch Peridineen nativ. Die braungelbe Alkohollösung von Phycoxanthin, wie sie nach Ausschütteln des Chlorophylls durch Petroläther erhalten wird, wurde von ASKENASY (7) spektroskopisch untersucht mit dem Ergebnis, daß eine starke Absorption im Blau und kein Streifen im Rot zu beobachten ist. ENGELMANN (8) fand das Absorptionsmaximum des Alkoholextraktes aus Diatomeen im Rot zwischen B und C; ebenso liegt das Assimilationsmaximum dieser Algen im Rot. Darauf hat also der Gehalt an Diatomin keinen Einfluß. Jedoch soll etwas hinter E ein stärkeres sekundäres Optimum liegen, für welches vielleicht das Diatomin verantwortlich gemacht werden könnte. Die Diatominfrage bedarf dringend einer erneuten Untersuchung. In neuerer Zeit entstand eine Kontroverse hinsichtlich der Frage, ob die Diatomeen ein spezielles Pigment enthalten. MOLISCH meinte (9), daß nur ein einziges braunes Pigment nativ vorliege, welches beim Tode sofort Chlorophyll abspaltet und für welches der Name Diatomin bleiben könnte. KOHL (10) hingegen leugnet die Existenz eines besonderen braungelben Farbstoffes und meint, daß nur Chlorophyll und daneben Carotin und Xanthophyll, wie bei höheren Pflanzen, vorkomme. Der mikroskopische Befund bei der Alkoholprobe nach LIEBALDT scheint auf den ersten Blick für die Ansicht von KOHL zu sprechen, da man nur krystallinisch ausgeschiedenes Chlorophyll und massenhaft carotinartige Farbstoffe findet. Letztere sind jedoch sicherlich ein Gemisch verschiedener ähnlicher Stoffe, und es liegt nahe, anzunehmen, daß darunter auch jener Farb-

---

1) POUCHET, Journ. Anat. et Physiol. (1887), p. 94. BERGH, Morphol. Jahrb., *7*, 177 (1882), widerlegt v. KLEBS, Untersuch. aus d. bot. Inst. Tübingen, *1*, 352. Vgl. auch O. MÜLLER, Ber. Botan. Ges., *1*, 478 (1883). MERESHOWSKY, Gesetze d. Endochroms (Kasan 1906). — 2) MERESHOWSKY, Flora (1903), p. 77. PFITZER, Ber. Botan. Ges., *1*, 44 (1883). — 3) WARMING, Vidensk Medd. Kjöbnhavn (1875). — 4) BEIJERINCK, Rec. trav. bot. Néerl., *1*, 28 (1904). — 5) KÜTZING, Kieselschalige Bacillarien (1844). — 6) NÄGELI, Gattungen einzelliger Algen (1849). — 7) ASKENASY, Botan. Ztg. (1867); (1869), p. 785. — 8) TH. ENGELMANN, Botan. Ztg. (1884), p. 90. MEINHOLD, Beitr. Biolog. d. Pfl., *10*, 353 (1911). — 9) H. MOLISCH, Botan. Ztg., *63*, I, 131 (1905); Wiss. Ergebn. Internat. bot. Kongr. (Wien 1905), p. 186. — 10) F. G. KOHL, Untersuch. üb. d. Carotin (1902); Ber. Botan. Ges., *24*, 124 (1906).

stoff ist, welchem die Algen ihre braune Farbe verdanken, das Phycoxanthin, das wesentlich mit dem Diatominbegriff zusammenfallen dürfte. Auch die Chlorophyllmodifikationen der Diatomeen, die wohl unzweifelhaft nativ in der Zelle vorkommen, sind noch näher festzustellen.

Für die Peridineen hatte BERGH ebenfalls die Existenz von Diatomin und Chlorophyll angenommen. Doch scheint der rötlichbraune Farbenton der Peridineen für gewisse Differenzen im Farbenstoffgemisch zu sprechen. Seit den Untersuchungen von SCHÜTT (**1**), welche einer Revision sehr bedürftig erscheinen, sind die Pigmente der Peridineen nicht mehr eingehend bearbeitet worden. SCHÜTT nannte den Gesamtkomplex der Peridineenfarbstoffe „Pyrrophyll", während er für den Komplex der Diatomeenfarbstoffe den Namen „Melinophyll" vorschlug. Nach SCHÜTT soll in den Peridineen ein besonderer wasserlöslicher Farbstoff, das braune Phycopyrrin, vorkommen. Es ist jedoch noch unbewiesen, daß dieses Pigment wirklich den Chromatophoren angehört; das Schicksal des früher bei den Phaeophyceen angegebenen wasserlöslichen Phycophaeins, das als postmortal entstehendes Oxydationsprodukt aromatischer Zellbestandteile erkannt worden ist, legt die Möglichkeit nahe, daß es mit dem Phycopyrrin eine ähnliche Bewandtnis haben könne. An Alkohol geben Peridineen nach SCHÜTT einen portweinroten Farbstoff ab, der als Peridinin benannt wurde. Die nähere Untersuchung dieses möglicherweise dem Phycoxanthin vergleichbaren Farbstoffes steht gleichfalls noch aus. Endlich wurde von SCHÜTT ein Peridineenchlorophyll im Alkoholauszuge nachgewiesen, von dem ein Vergleich mit dem Phanerogamenchlorophyll zeigen muß, ob die beiden Komponenten hier ebenfalls vertreten sind oder nicht.

Die Kohlensäureassimilation ist bei den Diatomeen mehrfach untersucht worden (**2**), während für die Peridineen derlei Untersuchungen noch fehlen. Als seltenes Vorkommnis ist ein blauer Farbstoff bei Diatomeen zu erwähnen, bei Navicula ostrearia auf Austernschalen, welcher von RAY LANKESTER (**3**) an blaugrün gefärbten Austern von Marennes aufgefunden worden ist und daher den Namen „Marennin" erhalten hat. MOLISCH (**4**) fand jene blaue Naviculaart in Triest auf Steckmuscheln vor. Dieses Pigment könnte nach BOCAT (**5**) ein phycocyaninartiger Farbstoff sein. Es soll das Plasma diffus färben.

Die Pigmente der Chromulina Rosanoffii scheinen sich den Chromatophorenfarbstoffen der Peridineen und Diatomeen anzureihen. KLEBS (**6**) hat den Farbstoff Chrysochrom genannt. GAIDUKOV (**7**) gibt an, daß sich aus der genannten Flagellatenform einerseits ein wasserlösliches goldbraunes Pigment gewinnen läßt, das Phycochrysin, andererseits ein in Alkohol lösliches Chrysochlorophyll und Chrysoxanthophyll, über deren Eigenschaften noch weitere Untersuchungen anzustellen sind.

C. Die Farbstoffe der Phaeophyceen. Die Braunalgen besitzen meist runde scheibenförmige, in anderen Fällen aber auch bandförmige und verzweigte Chromatophoren von hellbrauner Farbe (**8**). Nach der von COHN

---

1) F. SCHÜTT, Ber. Botan. Ges., *8*, 11 (1890). — **2**) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1883), p. 1. BEIJERINCK, Ebenda (1890), p. 725. PALMER, Just Jahresber. (1897), *I*, 205. — **3**) RAY LANKESTER, Quart. Journ. Micr. Sci., *26*, 71 (1886). C. SAUVAGEAU, Soc. Sci. d'Arcachon Stat. biol., *10*, 1 (1907). — **4**) MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *21*, 23 (1903). KARSTEN, Botan. Ztg. (1903), *2*, 218. — **5**) L. BOCAT, C. r. Soc. Biol. Réun. Bordeaux (1907), p. 1073. — **6**) KLEBS, Ztsch. wiss. Zool., *55*, 395 (1892). — **7**) GAIDUKOV, Ber. Botan. Ges., *18*, 331 (1900). — **8**) Vgl. REINKE, Ebenda, *4*, 213 (1884). SCHMITZ, Chromatophoren d. Algen (1882). SCHIMPER, Jahrb. wiss. Botan., *16* (1885).

begründeten, später von ENGELMANN (1) und namentlich von MOLISCH (2) vertretenen Anschauung ist das Pigment der Phaeophyceenchromatophoren ein einheitlicher brauner Farbstoff, Phaeophyll genannt, welcher als braune Chlorophyllmodifikation gelten kann. Die auffallende Erscheinung, daß die braunen Chromatophoren beim Abtöten sofort eine grüne Färbung annehmen, erklärt MOLISCH mit einer chemischen Veränderung des braunen Pigmentes unter Übergang in das gewöhnliche Chlorophyll. TSWETT (3) hat aber mit Recht hervorgehoben, daß mit dem Tode der Chromatophoren leicht eine Änderung in der Verteilung des Pigmentes stattfinden kann, welche zur Erklärung dieses Farbenwechsels ausreicht. Auch tritt beim Verreiben von Fucaceen mit Alkohol momentan eine solche Menge grünen Farbstoffes aus dem Gewebe aus, daß nicht gut eine chemische Umwandlung angenommen werden kann (4). Daß tatsächlich Chlorophyll in Phaeophyceen vorkommt, hat zuerst SACHS (5) auf Grund der Grünfärbung der Laminariachromatophoren mit Kalilauge vermutet, und MILLARDET (6) wies hierauf nach, daß der braune alkoholische Auszug aus Fucus an Benzin einen grünen Farbstoff abgibt, der die Eigenschaften von Chlorophyll hat, während im Alkohol ein gelbes Pigment, das Phycoxanthin, zurückbleibt. Ein drittes braungefärbtes Pigment sollte aber aus Fucus mit Wasser extrahiert sein, das Phycophaein von MILLARDET. Dieses letztgenannte Pigment gehört nun gewiß nicht zu den nativen Chromatophorenfarbstoffen der Phaeophyceen. Nachdem bereits REINKE (7) an der primären Natur des Phycophaeins gezweifelt hatte, gelang es MOLISCH und TSWETT (8) sichere Beweise dafür zu gewinnen, daß es sich in diesem Stoffe um ein postmortal durch Oxydationsvorgänge gebildetes Produkt handelt, und KYLIN konnte nachweisen, daß für die Entstehung des sogenannten Phycophaeins ein von HANSTEEN zuerst in Fucus gefundener aromatischer phenolartiger Stoff, das Fucosan, verantwortlich zu machen sei (9). Die übrigen Farbstoffe der Phaeophyceen, die nun sämtlich als Chromatophorenpigmente aufzufassen sind, wurden, nachdem sich HANSEN (10) mit den Fucuspigmenten befaßt hatte, besonders durch die Forschungen von TSWETT aufgeklärt, der auch auf die Bedeutung der älteren Untersuchungen von SORBY (11) für diese Fragen hingewiesen hat. Den Chlorophyllfarbstoff von Fucus hatte HANSEN, der angeblich davon aus 775 g lufttrockenem Algenmaterial nicht weniger als 5 g erhielt, einfach mit dem Phanerogamenchlorophyll identifiziert. Doch hat TSWETT die Ansicht von SORBY, wonach Fucaceen zwei grüne Farbstoffe, die er als „blaues Chlorophyll“ und „Chlorofucin“ bezeichnete, im wesentlichen bestätigen können. Nach TSWETT ist SORBYS blaues Chlorophyll identisch mit dem Chlorophyll a der Phanerogamen. Das Chlorofucin, welches nach der jetzigen Nomenklatur als Chlorophyll c zu bezeichen wäre, ist jedoch eine den Fucaceen eigentümliche gelbgrüne Chlorophyllmodifikation, die das hier nicht vorkommende gelbgrüne Chlorophyll b der Phanerogamen vertritt. Die nähere chemische Untersuchung dieses Farbstoffes steht noch aus. Die gelben Farbstoffe,

---

1) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1882), p. 669. — 2) H. MOLISCH, Ebenda, *63*, I, 131 (1905); Ebenda, II, 369; Wiss. Ergebn. Internat. bot. Kongr. (Wien 1905), p. 186. — 3) TSWETT, Botan. Ztg., *63*, II, 273 (1905). — 4) F. CZAPEK, Lotos, *59* (1911). — 5) SACHS, Experim. Physiologie (1865), p. 20. — 6) MILLARDET, Compt. rend., *68*, 462 (1869). ARDISSONE, Just Jahresber. (1881), *I*, 61. — 7) REINKE, Jahrb. wiss. Botan., *10*, 409 (1876); Botan. Ztg. (1886). p. 213. SCHÜTT, Ber. Botan. Ges., *5*, 259 (1887). — 8) M. TSWETT, Ebenda, *24*, 235 (1906). — 9) H. KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 171 (1913); Arkiv för Botanik, *11*, Nr. 5 (1912). — 10) A. HANSEN, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 289 (1885). — 11) H. SORBY, Proced. Roy. Soc., *21*, 442 (1873).

welche früher als Phycoxanthin, von HANSEN als Carotin zusammengefaßt worden sind, müssen nach SORBY und TSWETT aus mindestens drei Komponenten bestehen. Für die eine ist die Identität mit Möhrencarotin leicht zu erweisen, das zweite, in festem Zustande gelbe Pigment, entspricht den Xanthophyllfarbstoffen aus Phanerogamen und wird von TSWETT als Fucoxanthophyll bezeichnet. Der dritte Farbstoff endlich, der von SORBY und TSWETT als Fucoxanthin benannt worden ist, bildet in festem Zustande rotbraune Krusten und ist nur in verdünnter Lösung gelb gefärbt. Mit starken Säuren gibt dieses Pigment, für welches man mit KYLIN (1) wohl aus historischen Gründen den Namen Phycoxanthin beibehalten kann, eine blaue Lösung. Offenbar ruft es die von MOLISCH beschriebene „Leukocyanreaktion" hervor. Es ist auch die Ursache der dunklen Färbung der Phaeophyceenchromatophoren.

Die Gase in den Blasen von Fucus vesiculosus sind nach WILLE (2) reich an Sauerstoff; auch Stickstoff ist darin enthalten, jedoch keine Kohlensäure.

D. Die Farbstoffe der Florideen. Die rotgefärbten Chromatophoren der Florideen sind äußerst leicht zu schädigen, wie man an dem reichlichen Austritt des roten Farbstoffes in das umgebende Wasser bei Störungen des normalen Lebens der Algen erkennen kann, z. B. bei Übertragen der Algen in Süßwasser. Hierbei werden die Pflanzen grün. KÜTZING (3) nannte 1843 den in das Wasser übergehenden Farbstoff Phycoerythrin und stellte auch fest, daß man den gesunden Florideen durch Äther Chlorophyll entziehen kann, während das Phycoerythrin an die Chromatophoren gebunden zurückbleibt. Er fand ferner, daß Phycoerythrin durch Alkali entfärbt wird und die rote Farbe durch Säurezusatz im Extrakt wie an den Pflanzen selbst wiederhergestellt werden kann. Auch erkannte KÜTZING, daß der Farbstoff mancher Oscillarien mit Phycoerythrin identisch sein dürfte. Den Farbstoff von Rhytiphloea tinctoria, welcher in den Zellwänden seinen Sitz haben sollte und durch Alkali nicht entfärbt wird, unterschied er als Phycohämatin. NÄGELI und SCHWENDENER (4) brachten keine Klärung in die Frage dadurch, daß sie den Gesamtfarbstoff der Florideen unter dem Namen Phycoerythrin verstehen wollten, den in Wasser löslichen roten Farbstoff aber Porphyrin nannten und behaupteten, daß das zurückbleibende grüne Pigment nicht mit Chlorophyll identisch sei. COHN (5) schlug vor, den Gesamtfarbstoff der Florideen als Rhodophyll zu bezeichnen. Es ist aber nach den neueren Arbeiten von NOLL, HANSEN und besonders von KYLIN (6) nicht daran zu zweifeln, daß die Florideenchromatophoren analog den anderen Algenchromatophoren ein Farbstoffgemisch enthalten, welches aus phycoerythrinartigen, chlorophyllartigen und chromolipoidartigen Pigmenten zusammengesetzt ist. Nach der Alkoholmethode von LIEBALDT lassen sich alle drei Pigmentgattungen nebeneinander, oft in derselben Zelle, als Krystalle ausfällen. KYLIN hat die Ursachen der oft auffallend von dem reinroten Phycoerythrintone abweichenden Färbungen bei Florideen, die bei Batrachospermum und Lemanea kaum noch an Florideen erinnern, dadurch erschöpfend aufgeklärt, daß er nachwies, daß es einmal verschie-

---

1) H. KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *82*, 221 (1912). — 2) WILLE, Chem. Zentr. (1890), *I*, 1006. AIMÉ, Ann. de Chim. et Phys. (3), *2*, 535 (1841). — 3) KÜTZING, Phycolog. gen. (1843), p. 21; Philos. Botan., p. 166. — 4) NÄGELI u. SCHWENDENER, Das Mikroskop (1867), p. 498; 2. Aufl. (1877), p. 497. — 5) F. COHN, Botan. Ztg. (1867), p. 38. — 6) NOLL, Flora (1893), p. 27. HANSEN, l. c. KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *69*, 169 (1910); *74*, 105 (1911); *76*, 396 (1912); Svensk. Botan. Tidskr., *6*, 531 (1912).

dene Modifikationen des Phycoerythrins gibt, außerdem aber verschiedene Modifikationen von Phycocyanin in Florideen gemeinsam mit Phycoerythrin auftreten, wodurch die dunklen violetten und grünlichen Mischfarben erzeugt werden. Nach seinem ganzen chemischen Verhalten ist überhaupt das Phycoerythrin so nahe mit Phycocyanin verwandt, daß man die verschiedenen zur Phycocyanin- und Phycoerythringruppe zählenden Pigmente der Algen als Phycochromoproteide zusammenfassen kann. Ja, es dürften nach Kylin selbst Florideen existieren, welche gar kein Phycoerythrin, sondern nur Phycocyanin enthalten, wie Asterocytis und Batrachospermumarten. Andererseits dürfte es Cyanophyceen geben, welche phycoerythrinhaltig sind und Oscillaria Cortiana dürfte sogar überhaupt kein Phycocyanin, sondern nur Phycoerythrin enthalten. Phycocyanin läßt sich in Florideen neben Phycoerythrin am besten spektroskopisch durch sein kräftiges Absorptionsband im Orange nachweisen. Übrigens konnte Kylin durch die Krystallisation beider Pigmente aus gesättigter Ammoniumsulfatlösung dieselben nebeneinander in verschiedenen Florideen sicher nachweisen. Bemerkt sei, daß schon Hansen das Vorkommen von Phycoerythrin auch in Bryopsis, Taonia und Dictyota entdeckt hat. Auch ist es nach verschiedenen Untersuchern gewiß, daß Porphyridium cruentum Phycoerythrin enthält (**1**). Damit wird die Zugehörigkeit dieser Alge in die Reihe der Bangiales gestützt, und Bangia selbst enthält nach Nebelung gleichfalls Phycoerythrin. Das Gleiche gilt nach Schmidle (**2**) für Thorea. Nachdem in neuerer Zeit Hanson (**3**) einige Zweifel an der Proteinnatur des Phycoerythrins, die von Molisch zuerst behauptet worden war, ausgedrückt hatte, ist es Kylin gelungen, sicher zu beweisen, daß dieses Pigment tatsächlich eiweißartigen Charakter hat. So wie das Phycocyanin ist Phycoerythrin in ganz reinem salzfreien Wasser unlöslich und kann daher aus dem Wasserextrakt der Algen durch Dialyse gefällt werden. Säuren fällen den Farbstoff als roten oder violetten amorphen Niederschlag, wenn man die Säure sehr verdünnt (HCl 0,05%) anwendet, und die Fällung ist in Alkali ohne Fluorescenz löslich. Bei Säureüberschuß tritt die Fällung nicht ein. Erhitzen bringt Phycoerythrinlösungen zum Gerinnen, Lichteinwirkung zerstört den Farbstoff. Durch Einwirkung proteolytischer Enzyme läßt sich ebenso wie beim Phycocyanin die Eiweißkomponente abbauen und dadurch die Farbstoffkomponente abtrennen. Die Elementaranalysen führten zu Werten, wie sie bei Eiweißstoffen üblich sind. Die spektroskopische Untersuchung von Phycoerythrin wurde bereits durch Stokes (**4**) vorgenommen und später haben Rosanoff (**5**), Pringsheim Reinke, Schütt und Engelmann auf diesem Gebiete gearbeitet. Nach Kylin haben Lösungen ganz reinen Phycoerythrins drei Absorptionsbänder. Zwei derselben liegen zwischen D und E, davon beginnt Band I gleich hinter D und erreicht das Maximum bei $\lambda = 569-565$ $\mu\mu$; Band II erreicht das Maximum bei $\lambda = 541-537$ $\mu\mu$; das dritte Band liegt zwischen E und F, näher an F und hat das Maximum bei $\lambda = 498-492$ $\mu\mu$, I ist am stärksten, III am schwächsten, wie aus der beistehenden Absorptionskurve hervorgeht. Das gewöhnlich vorkommende Phycoerythrin hat eine sehr starke

---

1) Nach Phipson, Compt. rend., *89*, 316, 1078 (1879) „Palmellin". Nebelung, Botan. Ztg. (1878), p 409. F. Brand, Ber. Botan. Ges., *26 a*, 413, 540 (1908). Molisch, Sitz.ber. Wien. Ak., *115*, I, 795 (1906). — **2**) Schmidle, Hedwigia, *35*, I (1896). — **3**) E. K. Hanson, New Phytologist, *8*, 337 (1909). — **4**) Stokes, Pogg. Ann., Erg.-Bd. *IV*, 263. — **5**) Rosanoff, Mém. Soc. Sci. Nat. Cherbourg, *13*, 202 (1867). Pringsheim, Monatsber. Ak. Berlin (1875); Ges. Abhandl., *4*, 41. Reinke, Botan. Ztg. (1886), p. 177. Engelmann, Ebenda (1884), p. 90. Schütt, Ber. Botan. Ges., *5*, 36, 305 (1888).

hochgelbe Fluorescenz, und es soll nach SCHÜTT das Fluorescenzlicht hauptsächlich aus Strahlen in der Nähe der D-Linie, $\lambda = 590-560\ \mu\mu$, bestehen. Grüne und blaue Strahlen erregen kräftige Fluorescenz. Bei einigen Polysiphoniaarten und Rhodomela subfusca kommt nach KYLIN eine nur sehr schwach fluorescierende Modifikation des Phycoerythrins vor. ENGELMANN stellte fest, daß das Assimilationsmaximum der Florideen sowie das Absorptionsmaximum des Extraktes gegen Gelb hinter D verschoben ist. Dafür ist das Phycoerythrin verantwortlich zu machen, welches es gestattet, die weniger als das rote Licht im Wasser absorbierten gelben Strahlen weitgehend auszunutzen und durch die auch in tiefem Wasser reichlich zu Gebote stehenden grünen und blauen Strahlen, welche seine Fluorescenz stark erregen, hinreichend die Assimilation aufrecht zu erhalten (**1**). Die öfters in Florideen beobachteten roten Krystalle, die als Rhodospermin usw. (**2**) beschrieben worden sind, sind natürlich mit Phycoerythrin identisch und MOLISCH hat zuerst mittels der Aussalzungsmethode künstlich solche Krystalle in Florideenzellen zur Ausfällung gebracht (**3**). Es gibt einige chlorophyllfreie parasitische Florideen, wie Choreocolax und Harveyella; bei denselben fehlt auch das Phycoerythrin (**4**).

Das Florideenchlorophyll ist bisher noch sehr wenig untersucht worden. In einer Arbeit von KYLIN (**5**) wird der Nachweis geführt, daß es in bezug auf Magnesiumgehalt mit dem Phanerogamenchlorophyll übereinstimmt. Die Komponenten des Farbstoffes sind hier noch nicht festgestellt worden. Was die chromolipoidartigen gelben Pigmente anbetrifft, so hat KYLIN die Angabe von HANSEN bestätigt, wonach Carotin auch bei diesen Algen vorkommt. Außerdem ließ sich aus Ceramium ein dem Phanerogamenxanthophyll sehr ähnlicher gelber Farbstoff isolieren. Die Spuren eines Farbstoffes vom Verhalten des Phycoxanthins könnten nach KYLIN von epiphytischen Phaeophyceen und Diatomeen herrühren. Die von DECKENBACH (**6**) angegebenen gelben wasserlöslichen Farbstoffe aus Polysiphonia und Dasya sind unbestätigt geblieben.

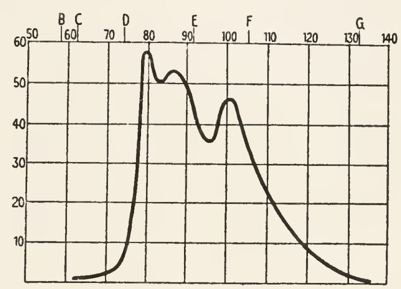


Fig. 9.
Absorptionskurve einer Phycoerythrinlösung aus Ceramium rubrum (nach KYLIN).

§ 8.
Kohlensäureassimilation bei Bacterien.

Man hat im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von grünen und rotgefärbten, sicher zu den Bacterien zu rechnenden Organismen kennen gelernt, von denen häufig angenommen wurde, daß sie ebenso wie Algen

---

1) Vgl. auch C. SAUVAGEAU, C. r. Soc. Biol. (7. Jan. 1908). — **2**) CRAMER, Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich (1862), p. 350. KLEIN, Jahrb. wiss. Botan., *13*, 23 (1881). — **3**) MOLISCH, Botan. Ztg. (1894), p. 177. — **4**) KUCKUCK, Sitz.ber. Ak. Berlin (1894), p. 983. — **5**) H. KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *74*, 105 (1911). — **6**) DECKENBACH, Just Jahresber. (1893), *I*, 522.

zur selbständigen CO_2-Verarbeitung im Lichte befähigt seien. Doch haben sich die Ansichten in jüngster Zeit darüber wesentlich geändert.

Eine ganze Reihe echter Bacterien besitzt grüngefärbten Zellinhalt und steht oder stand im Verdachte Chlorophylltätigkeit zu entfalten. So hat ENGELMANN (1) für das übrigens sehr schwach grüngefärbte Bacter. chlorinum behauptet, daß es eine Spirillenform durch den von ihm im Sonnenlicht entwickelten Sauerstoff anlocke. Ein weiterer Fall von Sauerstoffausscheidung im Lichte durch grüne Bacterien wird von WINOGRADSKY erwähnt (2). Weniger bestimmt lauten die Angaben bezüglich des grünen Eubacillus multisporus, welchen DANGEARD (3) beschrieben hat. Die von VAN TIEGHEM (4) aufgefundenen grünen Bacterienformen, Bacterium viride und der sporenbildende Bacill. virescens enthalten nach DANGEARD (5) ein Pigment, welches wohl mit Chlorophyll Ähnlichkeit hat, doch nicht damit identisch genannt werden kann. Die Ernährung des erstgenannten Mikrobiums ist von CATHELINEAU (6) studiert worden, ohne daß sich Anhaltspunkte für eine CO_2-Assimilation ergeben hätten. Das gleiche gilt für Bacill. viridescens, eine aerobe durch BILLIARD (7) studierte Form, und den durch LASSEUR (8) bezüglich des Pigmentes erforschten Bacill. chlororaphis. Der Farbstoff der letzteren Art soll der Formel $C_{14}H_{10}N_3O$ entsprechen, krystallisiert, und hat den Namen Chlororaphin erhalten. Bacill. virescens, der von FRICK (9) beschrieben ist, ferner der die grüne Kinderdiarrhoe verursachende Bacill. viridis von LESAGE (10), endlich Bacill. viridans von SYMMERS und der große Kaulquappenbacillus FRENZELS (11) kommen wohl ebensowenig als chlorophyllführend in Betracht. Das von NADSON (12) aufgefundene Chlorobium limicola wird in die Nähe von Stichococcus, also zu den Algen, gestellt und soll inaktives Chlorophyll haben, im Lichte keinen Sauerstoff abscheiden. Die Existenz grüner assimilierender Bacterien ist somit noch fraglich und bedarf jedenfalls erneuter kritischer Untersuchung.

Am bestimmtesten lauteten aber die Angaben von ENGELMANN (13) hinsichtlich einer Reihe von rotgefärbten Bacterien, Bacter. photometricum, Chromatium vinosum, Warmingii und Okenii, Clathrocystis roseopersicina, die er als Purpurbacterien zusammenfaßte. ENGELMANN behauptete, daß der Farbstoff hier ebenso wirke wie Chlorophyll und daß er ein echtes Chromophyll sei, insoweit er die in ihm absorbierte aktuelle Energie des Lichtes in potentielle chemische Energie verwandle. Schon der Entdecker dieser interessanten Bacteriengruppe, RAY LANKESTER (14), hat deren Farbstoff studiert und als Bacteriopurpurin bezeichnet. Mit Alkohol läßt sich das Bacterienpigment vollständig extrahieren. Die rote Lösung wird durch oxydierende Agentien entfärbt, konzentrierte H_2SO_4 gibt eine intensiv blaue Reaktion. Infolgedessen rechnete BÜTSCHLI (15) das Bacterio-

1) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1882), p. 324. — 2) WINOGRADSKY, Beitr. z. Morphol. u. Physiol. d. Bact., *I*, 51 (1888). — 3) DANGEARD, Le Botaniste (1891), p. 151; Botan. Zentr., *49*, 76 (1892). — 4) VAN TIEGHEM, Bull. Soc. Bot., *27*, 174 (1880). — 5) DANGEARD, Ebenda, *56*, 322 (1909). — 6) CATHELINEAU, Ann. Inst. Pasteur, *10*, 228 (1896). — 7) G. BILLIARD, Bull. Soc. Bot., *56*, 328, 556 (1909). — 8) PH. LASSEUR, Soc. Biol., *66*, 272 (1909); *70*, 154 (1911); Thèse Nancy (1911). MERCIER u. LASSEUR, Compt. rend., *152*, 1415 (1911). MACCHIATI, Zentr. Bakt. II, *15*, 268 (1905). — 9) FRICK, Virch. Arch., *116*. — 10) P. LESAGE, Arch. de Physiol. (1888). — 11) FRENZEL, Ztsch. Hyg., *11*. — 12) G. A. NADSON, Bull. Jard. Imp. Bot. St. Pétersb., *12*, 55 (1912). — 13) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1888), p. 693. — 14) RAY LANKESTER, Quart. Journ. Micr. Sci., *13* (1873); *16* (1876). COHN, Beitr. Biolog. d. Pfl., *1*, III (1875). WARMING, Om nogle ved Danmarks levende Bacterier (1876). ENGELMANN, Pflüg. Arch., *42*, 95 (1883); Kgl. Akad. Amsterdam (24. Dez. 1887). — 15) BÜTSCHLI, Bau der Bacterien (1890), p. 9.

purpurin zu den Lipochromen. In Wasser erwärmt, werden die Purpurbacterien nach WINOGRADSKY goldbraun, sodann schmutziggrün bis farblos. Auch BÜTSCHLI fand, daß bei Alkoholbehandlung die Chromatiumzellen zunächst deutlich grün werden. Die alkoholische Lösung liefert eingedunstet rhombische rote Blättchen, welche eine blaue Schwefelsäurereaktion und eine grüne Jodreaktion geben. Infolge dieser Angaben wurde bereits in der ersten Auflage dieses Buches die Ansicht vertreten, daß das Bacteriopurpurin wahrscheinlich ein Chromolipoid und einen grünen, vielleicht chlorophyllartigen Farbstoff einschließen dürfte. Diese Vermutung hat sich seither in den Untersuchungen von MOLISCH (1) bestätigt. Nach den umfassenden Untersuchungen dieses Forschers, der eine ganze Reihe von bisher unbekannten Pupurbacterien in Massenkulturen gewann, stellt das Pigment eine Mischung eines roten Farbstoffes, auf den der Namen Bacteriopurpurin übertragen werden kann, und eines grünen als Bacteriochlorin bezeichneten Farbstoffes dar. Das Bacteriopurpurin, dessen Spektrum und Entfärbung am Lichte auch durch DANGEARD (2) an einigen Schwefelbacterien geprüft worden ist, kommt nach MOLISCH in zwei Modifikationen vor. ARCICHOVSKIJ (3) hat aber noch eine weitere Art dieser Pigmente in Purpurbakterien als Begleitfarbstoff gefunden, das Bacterioerythrin, dessen Spektrum in Alkohollösung zwei Absorptionsstreifen mit der Position $\lambda = 540-512$ $\mu\mu$ und 507—480 $\mu\mu$ aufweist. Hingegen enthält nach demselben Forscher (4) das purpurrote Infusorium Blepharisma lateritium einen davon verschiedenen Farbstoff, das Zoopurpurin, das nicht zu den Chromolipoiden zu zählen ist. Das Bacteriochlorin fluoresciert nach MOLISCH schwach rot, besitzt aber keinen Absorptionsstreifen zwischen B und C, wie Chlorophyll, sondern einen Streifen bei D. Man kann daher die Purpurbacterien nicht zu den chlorophyllführenden Organismen zählen. MOLISCH hat nun auch die Behauptung von ENGELMANN bezüglich der Sauerstoffausscheidung der Purpurbakterien im Lichte ernstlich erschüttert. Es ist sicher, daß die Purpurbacterien ohne organische Nahrung nicht leben können, daß sie geringeres Sauerstoffbedürfnis haben, aber auch, daß Licht ihr Gedeihen wesentlich begünstigt. Hingegen wird Kohlensäure am Licht nicht unter Sauerstoffausscheidung zersetzt. Da ENGELMANN demgegenüber genaue Angaben hinsichtlich Assimilationsoptimum im Ultrarot gemacht hat, so wäre es immerhin zu erforschen, wodurch diese Resultate hervorgerufen worden waren. Nach ENGELMANN sollten die Purpurbacterien noch die durch eine Lösung von Jod in CS_2 hindurchgegangenen Strahlen ausnutzen können. Vielleicht spielt bei diesen Versuchen die angewendete Lichtintensität eine Rolle.

Das von NADSON (5) aus dem Kaspisee beschriebene Rhodosphaerium difforme soll zwischen Bacterien und Algen stehen. Es hat einen roten in Alkohol unlöslichen Farbstoff, enthält Chlorophyll und scheidet am Lichte Sauerstoff aus. Die von ELFVING (6) mitgeteilte Kohlensäureassimilation durch rote Hefen, Saccharomyces glutinis, ist von anderer Seite nicht bestätigt worden.

---

1) H. MOLISCH, Die Purpurbacterien (Jena 1907); Verh. Nat. Ges. (1906), *2*, I, 282; Botan. Ztg., *64*, I, 223 (1906). — 2) DANGEARD, Compt. rend., *153*, 963 (1911). — 3) V. ARCICHOVSKIJ, Bull. Jard. Bot. St. Pétersb., *4*, Nr. 4 (1904). — 4) Derselbe, Arch. f. Protistenkunde, *6*, 227 (1905). — 5) NADSON, Bull. Jard. Bot. St. Pétersb., *8*, 113 (1908). — 6) ELFVING, Öfversigt af Finsk. Vet. Soc. Förh., *27* (1886). HANSEN, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. (1887), p. 1109.

Von der durch F. HUEPPE (1) als „Chlorophyllwirkung chlorophyllfreier Pflanzen" bezeichnete Assimilation von Ammoniumcarbonat durch die nitrifizierenden Mikroben wird an anderer Stelle die Rede sein.

§ 9.

Chlorophyll und Kohlensäureassimilation bei Tieren.

In einer eingehenden Behandlung des so wichtigen und merkwürdigen Prozesses der Kohlensäureassimilation durch die chlorophyllgrünen Pflanzen erscheint es angebracht, einen Blick auf gleichartige Vorgänge im Tierreiche zu werfen. Zweifellos enthalten mindestens manche Formenreihen von Protozoen ebenso Chlorophyll und assimilieren ebenso CO_2 wie die Pflanzen. Abgesehen von dem bekannten Beispiele der Euglenaceen, hat ENGELMANN (2) darauf hingewiesen, daß es Vorticellen gibt, die im Ektoplasma Chlorophyll führen und im Licht Sauerstoff ausscheiden. VAN TIEGHEM (3) fand im Seewasser von Roscoff eine grüne Flagellatenart, Dimystax Perrieri, die im Lichte Sauerstoff ausscheidet. Diese Vorkommnisse werden gewiß nicht vereinzelt stehen. Allerdings sind eine Reihe von anderen Fällen, wie die von GEDDES (4) studierten Planarien, die grünen Stentorformen und Hydra (5), ferner Actinien (6), sowie Convoluta roscoffiensis und paradoxa (7) sowie die grüngefärbten Spongien (8) seither als sichere Fälle von Symbiose einzelliger Algen mit Tieren erkannt worden, worauf wohl zuerst 1876 G. ENTZ und später besonders BRANDT (9) aufmerksam gemacht haben. Es glückte BRANDT die aus den Tieren isolierten Zoochlorellen und Zooxanthellen weiter zu kultivieren und chlorophyllfreie Tiere derselben Art damit erfolgreich zu infizieren. Die späteren Untersuchungen von BRANDT erweiterten die Zahl der in Algensymbiose lebenden Tiere außerordentlich. FAMINTZIN (10) ist es gelungen die Zoochlorellen aus Paramaecium und Stentor in künstlicher Nährlösung zu kultivieren. Nach KEEBLE sind die Zoochlorellen der Convoluta roscoffiensis wahrscheinlich mit einer Carteriaart identisch.

Das sogenannte „Enterochlorophyll", wie es sich in der Schneckenleber findet usw. (11), stammt aus der verzehrten Nahrung und besteht aus augenscheinlich wenig verändertem Chlorophyllfarbstoff. Früher hatte man es für ein im Tierorganismus gebildetes Produkt gehalten.

Von den verschiedenen grünen Farbstoffen, die bei Tieren, besonders bei den Insekten vorkommen, ist wiederholt die Zugehörigkeit zum Chlorophyll behauptet worden, ohne daß es sich für irgendeinen Fall hätte sicher be-

---

1) F. HUEPPE, Chem. Zentr. (1887), p. 1512; Arch. Anat. u. Physiol., Suppl. (1905), p. 33; Wiss. Ergebn. Internat. bot. Kongr. Wien 1905, p. 192 (1906); Verh. Nat. Ges. (1902), *I*. Vgl. auch H. KASERER, Ebenda (1906), *2*, I, 281. — 2) ENGELMANN, Pflüg. Arch., *32*, 80 (1884). SALLIT, Quart. Journ. Micr. Sci., *24*, 165 (1884). — 3) VAN TIEGHEM, Bull. Soc. Bot., *27*, 130 (1880). — 4) GEDDES, Compt. rend., *87*, 1095 (1878); Nature, *25*, 303 (1882); Proceed. Roy. Soc. Edinb. (1882), p. 377. — 5) O. STECHE, Hydra u. d. Hydroiden (Leipzig 1911). — 6) W. TRENDELENBURG, Arch. Anat. u. Physiol. (1909), p. 42. — 7) KEEBLE u. GAMBLE, Proceed. Roy. Soc., *77*, B, 66 (1905); Quart. Journ. Micr. Sci., *51*, 167 (1907); *52*, 431 (1908); Plant-Animals (Cambridge 1910). — 8) A. WEBER-VAN BOSSE, Ann. Jard. bot. Buitenzorg (2), Suppl. *3*, 587 (1910). MARCHESETTI, Just Jahresber. (1884), *I*, 349. — 9) G. ENTZ, Sitz.ber. Klausenburger Ver. Med. u. Nat. (1876); Biol. Zentr., *1*, 646 (1880); *2*, 451 (1882). K. BRANDT, Ebenda, *1*, 524 (1880); Botan. Ztg. (1882), p. 248; Arch. Physiol. u. Anat. (1881), p. 570. Für Turbellaria: HABERLANDT, Just Jahresber. (1891), *I*, 490. — 10) A. FAMINTZIN, Mém. Ac. Pétersb. (7), *38*, Nr. 4 (1891). — 11) Vgl. FÜRTH, Vergl. chem. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 202. GAUTIER, Soc. Biol., *55*, 1582 (1903).

stätigen lassen. So weicht nach PRZIBRAM (**1**) der Farbstoff der Locustiden durch seine Reaktionen vom Chlorophyll ab, und auch der Coconfarbstoff der Saturnia Yamamai ist kein Chlorophyll (**2**). Daher ist die Angabe von MACCHIATI (**3**) über Chlorophyll und Kohlensäureassimilation bei Aphiden sowie die gleichlautende Ansicht von M. VON LINDEN (**4**) bezüglich der Schmetterlingspuppen, bezüglich welcher die Nachuntersuchungen zu abweichenden Ergebnissen geführt haben (**5**), mit großer Reserve aufzunehmen. TSCHIRCH (**6**) meinte, daß die Flügeldecken der Canthariden Chlorophyllan enthalten.

Für den grünen fluorescierenden Farbstoff der Bonellia viridis ist es sicher, daß er vom Chlorophyll differiert (**7**). Spektroskopische Ähnlichkeiten sind auf diesem Gebiete mit großer Vorsicht zu verwerten.

§ 10.

Einfluß organischer Kohlenstoffnahrung auf die Kohlensäureassimilation grüner Pflanzen. Nicht grüne und grüne Parasiten; Holosaprophyten.

Über den Einfluß der Darreichung von Kohlenstoffverbindungen, in erster Linie von fertig gebildetem Zucker, auf die Chlorophylltätigkeit, liegen verschiedene Erfahrungen vor, welche uns zeigen, daß sowohl Fälle vorkommen können, in welchen die betreffenden Pflanzen ihr Chlorophyll verlieren und zu farblosen, holosaprophytischen Gewächsen werden, als auch Fälle, in denen sich unter Beibehaltung des Chlorophylls saprophytische Ernährung zur Gänze oder teilweise einstellt. Dabei ist aber auch der Lichteinfluß von außerordentlicher Wichtigkeit. Euglena gracilis, die übrigens nach TERNETZ und PRINGSHEIM (**8**) ohne organische Nahrung nur sehr langsam wächst, bildet im Dunkeln ohne weiteres farblose Formen aus, die jedoch, wie TERNETZ im Anschlusse an Untersuchungen von ZUMSTEIN (**9**) nachwies, doppelter Natur sind, indem neben richtigen etiolierten Zellen mit Leukoplasten, solche vorkommen, die keine Leukoplasten enthalten. Die letzteren sind durch Abspaltung aus monoplastiden Individuen entstanden und sind im Gegensatze zu den Leukoplasten führenden Individuen nicht zum Ergrünen im Lichte befähigt. Der Fall von Chlorella variegata, den BEIJERINCK beschrieb, wo grüne, gelbliche und farblose Zellen unter gleichen Kulturbedingungen nebeneinander vorkommen, bedarf noch weiterer Aufklärungen (**10**). Einige einzellige Grünalgenformen reagieren auf Verdunkelung und organische Ernährung leicht durch Chlorophyllmangel, so Stichococcus bacillaris (**11**), wo nach ARTARI die Art der Stickstoffnahrung über das Ergrünen im Dunkeln auf Zuckerlösung entscheidet, indem wohl Asparagin und Pepton, nicht aber Kaliumnitrat Ergrünen herbeiführt. Nach ADJAROFF wächst auch

---

1) H. PRZIBRAM, Lieb. Ann., *351*, 44 (1907). Hingegen: PODIAPOLSKY, Biol. Ztsch. Moskau, I, *1*, 5 (1910); Zoolog. Anzeig., *31*, 362 (1907). — **2**) GAUTIER, Soc. Biol. (4. Jan. 1907). VILLARD, Compt. rend. (11. Juli 1904). — **3**) MACCHIATI, Just Jahresber. (1883), *I*, 66. — **4**) M. v. LINDEN, Die Assimilationstätigkeit bei Schmetterlingspuppen (Leipzig 1912); Arch. Anat. u. Physiol. (1906), Suppl. *1*, p. 1; (1907), p. 161; (1909), p. 34. — **5**) T. v. BRÜCKE, Ebenda (1908), p. 431; (1909), p. 405. DUBOIS u. COUVREUR, Soc. Biol., *57*, 219 (1907). MIRANDE, Ebenda (6. Dez. 1907). — **6**) TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884), p. 31. — **7**) R. DUBOIS, Soc. Biol. (22. Dez. 1906); *62*, 654 (1907). — **8**) CH. TERNETZ, Jahrb. wiss. Botan., *51*, 435 (1912). E. G. PRINGSHEIM, Beitr. Biolog. d. Pfl., *12*, 1 (1913). — **9**) H. ZUMSTEIN, Jahrb. wiss. Botan., *34*, 149 (1900). — **10**) BEIJERINCK, Rec. trav. bot. Néerland, *1*, 14 (1904). — **11**) MATRUCHOT u. MOLLIARD, Compt. rend., *131*, 1249 (1900). ARTARI, Bull. Soc. Natur. Moscoue (1899), Nr. 1; Ber. Botan. Ges. (1902), p. 172 u. 201. ADJAROFF, Inst. bot. Univ. Genève (6), *7* (1905).

Protococcus chlorophyllfrei auf Zuckerlösung. Hingegen gelang die Chlorophyllunterdrückung durch xenotrophe Kultur nicht bei Scenedesmus acutus und Pleurococcus nach ARTARI, Protococcus caldariorum nach PAMPALONI (1), Nostoc nach BOUILHAC (2), ebensowenig bei den Conidienalgen von Xanthoria und Gasparrinia. LUDWIG (3) meint, daß gewisse von ihm als „Caenomyceten" bezeichnete Organismen aus dem Schleimflusse von Bäumen, geradezu als infolge des zuckerreichen Substrates farblos gewordene Algen bezeichnet werden können. Vielleicht ist es eine verbreitete Erscheinung, daß sich bei Zuckerkultur an den Chloroplasten gewisse Veränderungen einstellen, welche sich nach Wiederherstellung autotropher Kultur wieder verlieren, wie es KLEBS (4) bei Funaria und Elodea beobachtet hatte, und wie sie nach LUDWIG auch an niederen Algen in Zuckerlösung auftreten sollen. EWART (5) hat die Assimilationsaktivität solcher Chloroplasten mit Hilfe der Bacterienmethode geprüft. Andererseits fand PALLADIN (6), daß etiolierte Blätter im Lichte rascher ergrünten, wenn er sie auf Zuckerlösung legte, als wenn ihnen nur reines Wasser dargereicht wurde.

Über den Gaswechsel unter dem Einflusse von organischer Nahrung liegen erst spärliche Untersuchungen vor. MOLLIARD fand die CO_2-Assimilation bei Rhaphanus unter dem Einflusse von Zuckerdarreichung sehr gesteigert.

Für die saprophytischen farblosen Diatomeen (7) wird nicht berichtet, ob es möglich ist, dieselben autotroph mit Chromatophorenpigmenten zu erhalten. Da es verschiedene sehr farbstoffarme Diatomeenformen gibt, so wäre es immerhin möglich, daß manchmal fakultative Unterdrückung der Farbstoffbildung vorkommt. Von den parasitischen und saprophytischen Blütenpflanzen darf man wohl sagen, daß eine ganz geringe Assimilationstätigkeit und Farbstoffausbildung viel weiter verbreitet ist als es den Anschein hat. Aus der scheinbar chlorophyllfreien Cuscuta hat TEMME (8) Chlorophyllfarbstoff dargestellt und auch eine schwache Sauerstoffabgabe im Lichte durch diese parasitischen Pflanzen beobachtet. Die Bacterienmethode ergibt nach EWART und JOSOPAIT (9) sogar eine ziemlich lebhafte Sauerstoffentwicklung im Lichte. Selbst die braunen Chromatophoren der streng holoparasitischen Orobanchen, deren Chlorophyllgehalt auf anderem Wege noch nicht sichergestellt werden konnte, scheiden im Licht nach JOSOPAIT deutlich Sauerstoff aus. Die grünen Hemiparasiten aus der Familie der Rhinanthaceen, wie Euphrasia, Alectorolophus, Bartschia und andere, denen BONNIER (10) eine schwächere Assimilationstätigkeit zugeschrieben hatte, zeigen nach EWARTs Versuchen mittels der Bacterienmethode, ganz normale Sauerstoffausscheidung, und auch nach den Untersuchungen von HEINRICHER und SEEGER (11) kann man diesen sich durch Wurzelhaustorien ernährenden Gewächsen nur eine vollkommen normale Chlorophylltätigkeit

---

1) PAMPALONI, Ann. di Botan., *2*, 231 (1905). — 2) BOUILHAC, Compt. rend., *133*, 55 (1901). Scenedesmus: GRINTZESCO, Rech. exp. sur la Morphol. et Physiol. des Scenedesmus (Genève 1902). Für Chlamydomonas vgl. ARTARI, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 410 (1913); Cyanophyceen: E. G. PRINGSHEIM, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*, 49 (1913). — 3) F. LUDWIG, Forschungsber. Plön (1899), V, p. 75. HEINZE, Zentr. Bakt., *12*, 55 (1904). — 4) KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen *II*, 557 (1888). — 5) EWART, Journ. Linn. Soc., *31*, 450 (1896). — 6) PALLADIN, Rev. gén. Botan., *9* (1897); Ber. Botan. Ges. (1902), p. 224; Ebenda (1891), p. 229; Compt. rend., *125*, 827 (1897). — 7) Vgl. O. RICHTER, Verhandl. Naturf. Ges., *2*, I, 280 (1906); Lotos (1906), p. 186. — 8) F. TEMME, Ber. Botan. Ges., *1*, 485 (1883). Vgl. auch MIRANDE, Botan. Zentr., *92*, 252 (1903). MOLLIARD, Compt. rend., *147*, 685 (1909). — 9) JOSOPAIT, Diss. (Basel 1900). — 10) BONNIER, Compt. rend., *113*, 1074 (1891); Soc. Biol. (1889), p. 651. — 11) E. HEINRICHER, Jahrb. wiss. Botan., *47*, 539 (1910). R. SEEGER, Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, I, 987 (1910). GAUTIER, Zentr. Bakt. II, *15*, 759 (1906).

zuschreiben. Für Viscum wurde das gleiche schon durch LUCK (1) aufgefunden. In den gelblichen Chromatophoren der saprophytischen Orchidee Neottia Nidus avis wurde durch WIESNER und DRUDE der Chlorophyllgehalt nachgewiesen (2). Diese Pflanze entläßt bei Behandlung mit siedendem Wasser einen braunen Farbstoff und nimmt hellgrüne Farbe an. Manche Autoren (3) haben deswegen angenommen, daß Chlorophyll erst aus einem präexistierenden braunen Pigment abgespalten wird; es bedarf aber die Angelegenheit erneuter Untersuchung, da es leicht möglich ist, daß hier analoge Verhältnisse vorliegen wie bei den Braunalgen, und gewöhnliches Chlorophyll nativ vorhanden ist. Auch Limodorum abortivum enthält Chlorophyll (4), doch ist nach GRIFFON (5) der Kohlensäurekonsum im Lichte bei dieser Pflanze nicht so groß, wie die gleichzeitig produzierte Menge der Atmungskohlensäure. Bei Monotropa sind die Versuche von DRUDE und JOSOPAIT, Chlorophyll resp. Sauerstoffausscheidung im Licht nachzuweisen, nicht geglückt. Vielleicht liegt hier wirklich ein Fall extremsten Saprophytismus vor.

Drosera zeigt nach MUSSET (6) ganz normale Assimilationsenergie ihrer Blätter. Bemerkt sei noch, daß in den Versuchen von LEFÈVRE (7) über die Möglichkeit, grüne Pflanzen unter Darreichung von Amiden im Licht ohne CO_2-Darreichung zu ernähren, der Chlorophyllgehalt anscheinend keine Alteration erfuhr.

§ 11.
Die Rolle des Chlorophyllfarbstoffes bei der Kohlensäureassimilation.

Die hohe Bedeutung des Chlorophyllfarbstoffes für die Kohlensäureverarbeitung am Lichte war bereits INGEN-HOUSZ und SENEBIER vollkommen klar, und auch SAUSSURE würdigte die Rolle des Chlorophylls in vollem Maße, wenn er sich auch bezüglich seiner Versuche mit der roten Gartenmelde wohl allzu vorsichtig ausdrückte (8). Besonders hat aber in der Folge J. SACHS die hohe Bedeutung des Chlorophyllfarbstoffes in das rechte Licht gestellt und seine Vermutung, daß selbst die roten und braunen Algen „verkapptes Chlorophyll" enthalten dürften, wurde, wie wir sahen, voll bestätigt. Ohne Chlorophyll verarbeiten überhaupt nur bestimmte Bacterienformen die Kohlensäure zu organischen Verbindungen, unter denen die von HUEPPE und WINOGRADSKY studierten Nitrifikationsmikroben und einige andere, darunter besonders die Wasserstoff oxydierenden Bacterien, zu nennen sind. Die Prüfung der Frage, ob etiolierte Chloroplasten imstande sind CO_2 zu zerlegen, stößt deswegen auf unüberwindliche Schwierigkeit, weil das Chlorophyllogen äußerst rasch nach Beginn der Belichtung in wirkliches Chlorophyll übergeht. Andererseits beweisen jene Fälle, in denen Chloroplasten ohne Chlorophyll in albinotischen Blattstellen unwirksam sind, nicht allzuviel für die Rolle des Chlorophyllfarbstoffes, weil auch das Chloroplastenstroma möglicherweise Unterschiede gegenüber der Norm aufweist. Sei dem wie immer, jedenfalls beweist die ungeheure Verbreitung des Chlorophyllfarbstoffes

1) E. LUCK, Lieb. Ann., *78*, 85 (1851). — 2) WIESNER, Flora (1874), p. 73; Jahrb. wiss. Botan., *8*, 574. DRUDE, Biologie v. Monotropa u. Neottia (1873), p. 17. — 3) LINDT, Botan. Ztg. (1885), p. 825. PRILLIEUX, Compt. rend., *76*, 1530. MOLISCH, Botan. Ztg., *63*, *I*, 131 (1905). — 4) CHATIN, Just Jahresber. (1874), *II*, 442. — 5) GRIFFON, Compt. rend., *127*, 973 (1899); Ann. Sci. Nat. (8), *10*, 1 (1899). — 6) MUSSET, Compt. rend., *97*, 199 (1883). — 7) J. LEFÈVRE, Ebenda, *143*, 322 (1906); Rev. gén. Botan., *18*, 145 (1906). — 8) SAUSSURE, Recherch. chimiques (1804), p. 56.

bei assimilierenden Pflanzen und der innige Zusammenhang zwischen Assimilation und Chlorophyllbildung zur Genüge die überaus große Bedeutung des Chlorophylls. Nach FRIEDEL (1) soll der grüngefärbte Fruchtträger von Ornithogalum arabicum nicht assimilatorisch aktiv sein. Solche Fälle von Inaktivierung chlorophyllhaltiger Organe können möglicherweise sehr zur Aufhellung der Rolle des Chlorophylls beitragen. Temporäre Inaktivierung durch verschiedene chemische und physikalische Einflüsse haben PFEFFER und EWART (2) experimentell hervorgerufen. Trockene und feuchte Hitze bis 60° resp. 38°, niedere Temperatur um 0°, irrespirable Gase, wie Wasserstoff, Äthernarkose, verdünnte Säuren und Alkalien, Antipyrin, Einlegen in Zuckerlösung, intensive Besonnung, stark plasmolysierende Flüssigkeiten wirken alle in demselben Sinne. Es liegt nahe, anzunehmen, daß hier das Stroma der Chloroplasten von der Schädigung betroffen wurde und der Chlorophyllfarbstoff für sich allein nicht ausreicht, um den Prozeß der CO_2-Assimilation durchzuführen. Da aber chlorotisch gewordene Chloroplasten ihre Fähigkeit Stärke aus Zucker zu bilden beibehalten, hingegen keine Sauerstoffausscheidung im Lichte zeigen, so muß es der Prozeß der Zuckersynthese sein, der durch alle die genannten Faktoren alteriert wird.

Die Assimilationsfähigkeit der Chloroplasten dürfte sofort nach ihrer Zerstörung noch nicht erlöschen, da es BEIJERINCK (3) gelungen ist, an den frisch zerriebenen Chloroplasten mit Hilfe von Leuchtbacterien die Sauerstoffentwicklung am Lichte zu konstatieren. Nach MOLISCH (4) soll es selbst möglich sein, die Sauerstoffausscheidung an einer durch Papier filtrierten Aufschwemmung von vorsichtig im Exsiccator getrocknetem Pulver aus Lamiumblättern zu beobachten. Wenn BERNARD (5) dieses Ergebnis nicht wieder erzielen konnte, so mag daran die mangelhafte Konservierung beim Trocknen schuld gewesen sein. Die Versuche beweisen allerdings höchstens so viel, daß es möglich ist, die zerriebenen Chloroplasten bis zu einem gewissen Grade, unbeschadet der Fähigkeit Sauerstoff auszuscheiden, zu konservieren, wenn nicht okkludierter Sauerstoff die Leuchtbacterienreaktion veranlaßt hat. Schon früher hatte FRIEDEL (6) behauptet, daß es möglich sei, beim Zusammenbringen von Glycerinextrakt aus frischen Blättern mit rasch und vorsichtig getrockneten fein gepulverten Blättern im Licht CO_2-Zerlegung und Sauerstoffentwicklung festzustellen. Doch sind diese Versuche in der Folge wiederholt, darunter auch von FRIEDEL selbst, ohne Erfolg geprüft worden (7). Es ist in der Tat auch sehr unwahrscheinlich, daß man auf diesem Wege zu einem positiven Resultate gelangen kann, weil es zu den ersten Vorbedingungen gehören müßte, den Chlorophyllfarbstoff mit dem Stroma in die feinste und innigste Mischung zu bringen, was in der beschriebenen Weise unmöglich erreicht werden kann. Auch mit dem Preßsaft aus Blättern sind mehrmals, so von HERZOG und von HERLITZKA vergebliche Versuche gemacht worden, um in der Autolyse

---

1) FRIEDEL, Compt. rend., *142*, 1092 (1906). — 2) PFEFFER, Ber. math.-phys. Klasse Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. (1. Juni 1896). — 3) BEIJERINCK, Kgl. Akad. Amsterdam (25. Mai 1900). Auch BALDASSERONI, Ann. di Botan., *4*, 287 (1906). — 4) H. MOLISCH, Botan. Ztg., *62*, *1*, 1 (1904); Wiss. Ergebn. internat. bot. Kongr. (Wien 1905), p. 179. — 5) CH. BERNARD, Beihefte bot. Zentr., *19*, I, 59 (1905). — 6) J. FRIEDEL, Compt. rend., *132*, 1138 (1901). — 7) J. FRIEDEL, Ebenda, *133*, 840 (1901). HARROY, Ebenda, p. 890. MOLLIARD, Bull. Soc. Bot. (1907), p. 191. BERNARD, Bull. Herb. Boissier, *5*, 94 (1905); Compt. rend., *140*, 509 (1905); Beihefte bot. Zentr., *16*, 36 (1904). POLLACCI, Botan. Zentr., *95*, 425 (1904).

an dem Organmaterial die Kohlensäureassimilation festzustellen (1). Die anderslautenden Angaben von MACCHIATI (2) stehen diesem Material isoliert gegenüber.

Die ersten Theorien über die Wirkung des Chlorophyllfarbstoffes schlossen sich an die auffallende Erscheinung an, daß Chlorophylltinktur im Lichte durch Oxydationswirkungen verbleicht. Es lag nahe, anzunehmen, daß sich analoge Erscheinungen bis zu einem gewissen Grade auch im lebenden Chloroplasten abspielen, und man kam so zu der Ansicht, daß sich in den Chlorophyllkörnern stete Neubildung und Zerstörung des Farbstoffes abspiele [WIESNER, TIMIRIAZEFF (3)]. Der letztgenannte Forscher benutzte zuerst diese Vorstellung zur Entwicklung einer Assimilationshypothese, indem er annahm, daß das Licht das Chlorophyll unter Sauerstoffabgabe zu einer braungelben Substanz („Phylloxanthin") reduziere und die grüne Farbe sich durch den bei der Dissoziation der Kohlensäure in CO und O freiwerdenden Sauerstoff wiederherstelle. Auch bei der später durch PRINGSHEIM (4) verfochtenen sogenannten „Lichtschirmtheorie" spielt die Chlorophyllzerstörung durch das Licht eine große Rolle, doch betonte PRINGSHEIM viel schärfer als WIESNER, daß dieser Zersetzungsprozeß in keiner Beziehung zur Kohlensäureverarbeitung stehe. PRINGSHEIM fand, daß die Chlorophyllzerstörung in konzentriertem kalten Sonnenlicht nur bei Sauerstoffgegenwart stattfindet, wogegen Gegenwart von CO_2 bedeutungslos ist. Da lebende Chloroplasten an den insolierten Stellen keine Chlorophyllregeneration mehr zeigten, so wollte PRINGSHEIM daraus schließen, daß die Chlorophyllzerstörung im Lichte kein normaler physiologischer Akt sei. Doch ist dabei nicht darauf Rücksicht genommen worden, daß durch die starke Insolation auch das Stroma geschädigt sein mußte, weshalb die Chlorophyllneubildung ausblieb. Das Chlorophyll sollte nach PRINGSHEIM nur die durch die chemisch wirksamen Strahlen erhöhte Atmungsintensität herabzusetzen haben, und so wie eine schützende Decke den schädlichen Lichteinfluß auf das Protoplasma mäßigen. Nach PRINGSHEIMS Ansichten müßten auch farblose Chloroplasten unter geeigneten Bedingungen assimilieren, was nie beobachtet wurde; ferner ist die Annahme einer so intensiven Steigerung der Atmung durch Licht durchaus unbewiesen, und man kann schließlich durch einen Chlorophyllschirm auch die Atmung farbloser Pflanzenteile nicht herabsetzen (5). TSCHIRCH (6) sprach die Vermutung aus, daß der Chlorophyllfarbstoff im lebenden Chromatophor durch das Licht oxydiert und andererseits regeneriert werde. CO_2-Anfügung und O_2-Abgabe solle am Chlorophyllmolekül selbst geschehen.

Viel aussichtsreicher muß es erscheinen, die optischen Eigenschaften des Chlorophyllfarbstoffes, die Lichtabsorption und Fluorescenz, mit seiner physiologischen Rolle in Verbindung zu bringen. Schon DUMAS (7) und 1854 auch HELMHOLTZ (8) hatten die Quelle der Energie bei der Bildung

1) HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *35*, 459 (1902). A. HERLITZKA, Biochem. Ztsch., *38*, 321 (1912). — 2) MACCHIATI, Boll. Soc. Botan. Ital. (1901), p. 323; (1902), p. 129; (1903), p. 196; Compt. rend., *135*, 1128 (1902); Rev. gén. Botan., *15*, 20 (1903). — 3) WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *69*, I (1874); Botan. Ztg. (1874), p. 116. TIMIRIAZEFF, Über d. Chlorophyll (1872). — 4) PRINGSHEIM, Monatsber. Berlin. Ak. (1879 u. 1881); Jahrb. wiss. Botan., *12*, 288 (1881). — 5) Kritik: REINKE, Botan. Ztg. (1883), p. 732; (1884), p. 56. PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., *1*, 325. — 6) TSCHIRCH, Kosmos (1885), *I*, 260. — 7) DUMAS, Essai de statique chim. d'êtres organ. (1824), p. 24. — 8) HELMHOLTZ, Wechselwirkung d. Naturkräfte (1854), p. 37.

organischer Substanzen im Sonnenlicht durch die grünen Pflanzen in der Lichtabsorption durch den Farbstoff gesucht, dabei allerdings nur an die chemisch wirksamen kurzwelligen Strahlen gedacht, ohne auf die Fluorescenz Rücksicht zu nehmen. Erst LOMMEL (1) hat 1871 sich präzise dahin ausgesprochen, daß bei der photosynthetischen Tätigkeit der Pflanzen besonders jene Strahlen im Rot eine Wirkung entfalten müssen, welche der Region des Absorptionsmaximums entsprechen, so daß Absorptionsmaximum und Assimilationsoptimum zusammenfallen. Da nun auch das Fluorescenzlicht des Chlorophyllfarbstoffes dieser Strahlengattung entspricht, so mußte sich die Bedeutung der Fluorescenz für die Funktion von selbst aufdrängen. BECQUEREL (2) hat daraufhin gezeigt, daß das Chlorophyll mit Chlorsilber gemischt auch in dem Distrikte zwischen B und C des Spektrums eine Silberausscheidung veranlaßt, die sonst bei Belichtung von Silbersalzen nicht auftritt. TIMIRIAZEFF (3) hat diesen Versuch sodann in ähnlicher Weise mit dem gleichen Erfolg wiederholt und es gebührt diesem Forscher das Verdienst, für das Chlorophyll die Transformation kurzwelliger Strahlen in langwellige, die Assimilation kräftig fördernde Strahlen als physiologische Rolle zuerst vindiziert zu haben. Etwas ähnliches findet aber, wie wir wissen (4), bei der Sensibilisierung von photographischen Platten durch eine Reihe von stark fluorescierenden Farbstoffen statt und so kam TIMIRIAZEFF (5), welcher diesen Gedanken seit 1875 erwogen und in trefflichen Studien erläutert hat, zu der Auffassung des Chlorophyllfarbstoffes als Sensibilisator im Assimilationsprozesse, welcher eine möglichst ausgiebige Ausnutzung von Lichtstrahlen für die chemische Arbeit im Chloroplasten zu ermöglichen hat. Seit dieser Zeit wird die physiologische Rolle des Chlorophylls meist als Sensibilisierung für die absorbierten kurzwelligen Strahlen aufgefaßt. Eine erhöhte Bedeutung gewann diese Auffassung in neuester Zeit durch die Erforschung der sogenannten photodynamischen Wirkungen von fluorescierenden Farbstoffen durch TAPPEINER und JODLBAUER und deren Schüler, von denen besonders HAUSMANN sich um die Kenntnis der einschlägigen Erscheinungen am Chlorophyllfarbstoff verdient gemacht hat (6). Chlorophyll, in sehr verdünntem Methylalkohol gelöst, wirkt nämlich genau so hämolytisch auf rote Blutzellen und giftig auf Infusorien im Licht wie irgendein anderer fluorescierender Farbstoff. Die Parallele mit diesen photodynamischen Erscheinungen, die so wie Chlorophyllwirkung bei Abwesenheit des Farbstoffes und im Dunkeln nicht eintreten, ist noch vollkommener als die Ähnlichkeit mit der Sensibilisierung von Silbersalzen, bei der man immerhin sagen kann, daß es sich nur um eine Erweiterung einer auch sonst bestehenden Wirkung

---

1) LOMMEL, Pogg. Ann., *143*, 568 (1871). PFEFFER, Ebenda (1873), p. 86; Botan. Ztg. (1872), p. 425. — **2)** BECQUEREL, Compt. rend., *79*, 185. CROS, Ebenda, *88*, 379 (1879). — **3)** TIMIRIAZEFF, Compt. rend., *100*, 851 (1885). — **4)** VOGEL, Ann. Phys. u. Chem., *150*, 453 (1873). — **5)** TIMIRIAZEFF, Just Jahresber. (1875), p. 783; Arbeit. Petersburg. Ges. Naturf., *13*, 9, 10, 135 (1882); Compt. rend., *96*, 375 (1883); *102*, 686 (1886); *109*, 379 (1889); Ann. de Chim. et Phys. (5), *12* (1877); Ann. Sci. Nat. (7), *2*, 99 (1885); Proceed. Roy. Soc. (1903), p. 421. Verwertung d. Chlorophylls als Sensibilisator photograph. Platten: LIESEGANG, Chem. Zentr. (1894), *I*, 636. NEUHAUSS, Photograph. Rdsch., *16*, 1 (1902). — **6)** H. v. TAPPEINER, Ergebn. d. Physiol., *8*, 698 (1909). PFEIFFER in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *5*, I, 563 (1911). W. HAUSMANN u. KOLMER, Biochem. Ztsch., *15*, 12 (1908); *16*, 294 (1909). HASSELBALCH, Ebenda, *19*, 435 (1909). HAUSMANN u. PORTHEIM, Ebenda, *21*, 10 (1909); *30*, 276 (1911); Ber. Botan. Ges., *26a*, 452 (1908); Jahrb. wiss. Botan., *46*, 599 (1909).

handle, nicht aber um eine neu hinzutretende Erscheinung (1). Deshalb wird man mit HAUSMANN besser die Wirkung des Chlorophyllfarbstoffes als eine photodynamische bezeichnen.

Bei allen derartigen Wirkungen fluorescierender Stoffe muß nach dem von ABNEY aufgestellten Prinzip die absorbierte strahlende Energie dazu verwendet werden, Zersetzungen der betreffenden Farbstoffe einzuleiten. So wird auch die Zersetzung des Chlorophyllfarbstoffes im Licht als eine Teilerscheinung der photodynamischen Wirkung mit in Betracht kommen. Selbstverständlich ist mit der Annahme photodynamischer Wirkungen seitens des Chlorophylls keine Erklärung der eigenartigen Effekte des Pigmentes bei der Kohlensäureassimilation gegeben. Doch lassen sich über die Art der chemischen Vorgänge, die sich an die Umsetzung der strahlenden Energie anschließen, derzeit kaum irgendwelche bestimmte Vorstellungen entwickeln. Die älteren Ansichten hierüber lauten recht allgemein. So lesen wir bei HOPPE-SEYLER sehr interessante Ausführungen (2), die in dem Satze gipfeln, daß die das Fluorescenzlicht aussendende Atomgruppe besonders große Beweglichkeit entwickle, wodurch die chemische Arbeit hauptsächlich von dieser Gruppe geleistet werde. REINKE (3) ließ ebenfalls die Zerlegung der CO_2 von der chemischen Tätigkeit der die B-C-Strahlen absorbierenden Atomgruppe des Chlorophyllmoleküls abhängen. HÄLLSTRÖM spricht (4) von einer Entstehung lichtempfindlicher CO_2-Additionsprodukte des Chlorophylls. WILLSTÄTTER hat in neuester Zeit dem Magnesium eine bestimmte Rolle in der chemischen Wirkung des Chlorophyllfarbstoffes zugeschrieben und erinnert an die GRIGNARDsche Synthese mit Hilfe organischer Magnesiumverbindungen. Daß man durch metallisches Magnesium Reduktion der CO_2 erreichen kann, und zwar unter Formaldehydbildung, hat FENTON (5) gezeigt. Doch nehmen diese Theorien wieder nicht ausdrücklich auf die photodynamischen Wirkungen des Chlorophylls Bezug. Grundsätzlich irrig ist es, wie RÜLF (6) es tut, dem Chlorophyll eine Rolle als Katalysator zuzuschreiben, da es in der Natur photodynamischer Wirkungen liegt, daß der Farbstoff dabei verbraucht wird. Es ist auch unter der Annahme photodynamischer Chlorophyllwirkungen nicht zu erwarten, daß der Chlorophyllfarbstoff für sich allein imstande ist, die CO_2 unter Sauerstoffabscheidung zu zerlegen. Allerdings wurde dies wiederholt behauptet, zuletzt von USHER und PRIESTLEY, sowie von SCHRYVER (7). Doch scheinen kritische Wiederholungen der mit Chlorophyllfilms angestellten Versuche dieser Autoren ergeben zu haben, daß die positiven Ergebnisse über Kohlensäurereduktion unter diesen Verhältnissen sich nicht aufrecht erhalten lassen (8). Die photodynamische Farbstoffwirkung setzt vielmehr voraus, daß Farbstoff und Reaktionssubstrat miteinander in innigem Lösungsgemisch vorliegen, und voraussichtlich werden ultramikroskopisch auflösbare Verteilungsgrade des Chlorophyllfarbstoffes nicht mehr ausreichen, um eine Wirkung im Substrate zu erzeugen, wie man

---

1) Vgl. H. MOLISCH, Wiss. Ergebn. internat. bot. Kongr. Wien 1905, p. 179 (1906). JOST, Vorlesungen üb. Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., p. 151 (1908). — 2) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *3*, 339 (1879). — 3) REINKE, Ber. Botan. Ges., *1*, 419 (1883); Botan. Ztg. (1884), p. 53. — 4) J. A. AF HÄLLSTRÖM, Ber. Chem. Ges., *38*, 2288 (1905). — 5) FENTON, Proc. Chem. Soc., *23*, 83 (1907). — 6) J. RÜLF, Ztsch. allgem. Physiol., *6*, 493 (1907). — 7) USHER u. PRIESTLEY, Proceed. Roy. Soc., *84*, B, 101 (1911). SCHRYVER, Ebenda, *82*, 226 (1910); Chem. News, *101*, 64 (1910). — 8) EWART, Proceed. Roy. Soc., *80*, B, 30 (1908). MAMELI u. POLLACCI, Atti Ist. Botan. Pavia (2), *13*, 257 (1908).

aus Analogien mit photodynamischen Giftwirkungen vermuten darf. Umso aussichtsloser ist es, hinter einem Schirm von Chlorophyllösung eine Farbstoffwirkung auf das Reaktionssubstrat erwarten zu wollen.

Wie TSWETT (1) ausgeführt hat, ist es nicht unmöglich, daß das Chlorophyll nicht nur solange das rote Licht ausstrahlt, als es dem Licht ausgesetzt ist, eine Erscheinung, die man als Photoluminescenz zu bezeichnen pflegt, sondern daß es auch wenigstens geringgradige echte Phosphorescenz aufweist, d. h. auch nach dem Aufhören der erregenden Bestrahlung fortfährt, seine spezifischen Strahlengattungen auszusenden.

Konsequenterweise muß man bei Annahme photodynamischer Wirkungen durch Chlorophyll auch für die übrigen fluorescierenden Pflanzenpigmente die analoge Bedeutung in Anspruch nehmen, und es scheint nichts im Wege zu stehen, das Phycocyanin und das Phycoerythrin in ähnlicher Weise zu beurteilen. Daß lebende Florideen nicht fluorescieren und die Fluorescenz erst, wie REINKE (2) zeigte, an diesen Algen postmortal sichtbar wird, beweist natürlich nur, daß die Bedingungen zur Sichtbarmachung der Fluorescenz während des Lebens in den Chloroplasten nicht vorhanden sind. A. v. RICHTER (3), der nur dem Chlorophyll der Meeresalgen eine direkte Bedeutung für den Assimilationsprozeß zuerkennen will und die anderen Pigmente mit der Ombrophilie der Algen in Beziehung bringt, scheint diese Einschränkungen ohne hinreichenden Grund zu machen. Die Ausbildung der genannten Pigmente durch tiefenbewohnende Algen erscheint mir im übrigen, im Einklange mit der Auffassung von STAHL (4), am besten als Anpassung an jene Strahlen zu deuten zu sein, welche daselbst am reichlichsten zur Verfügung stehen. So ist aber auch nach STAHL das Grün der Landpflanzen eine Anpassungsfärbung an die im Sonnenlichte am ausgiebigsten zur Verfügung stehenden roten und gelben Strahlen, welche den Pflanzen bei Genuß des direkten Sonnenlichtes den Hauptteil der Lichtenergie liefern.

Nach TIMIRIAZEFF beträgt die vom Chlorophyll absorbierte Strahlenenergie gegen 27 % der Sonnenlichtenergie. Der maximale Ausnutzungskoeffizient ist 3,3 %, unter Hinzurechnung der „Chlorovaporisation“ 8 %. Bei schwachen Lichtintensitäten nimmt die Kohlensäurezersetzung mit der Beleuchtungsstärke rasch in porportionalem Verhältnis zu, aber schon bei $1/2$ der direkten Insolation wird der Betrag konstant, da sich der Kohlensäuregehalt der Luft als limitierender Faktor geltend macht. TIMIRIAZEFF hat die theoretische Forderung scharf betont, daß die Größe der Kohlensäurezerlegung der Energie, mit welcher die Lichtstrahlen im Chlorophyllspektrum absorbiert werden, proportional sein muß. A. RICHTER hat den zweiten Grundsatz abzuleiten versucht, daß die Assimilationsenergie der gesamten absorbierten Lichtmenge, unabhängig von der Wellenlänge, proportional ist (5). Dabei darf man sich nicht daran stoßen, daß die Assimilationsversuche ein Maximum im roten Licht ergeben haben, da bisher meist nicht auf streng vergleichbare Intensitäten der untersuchten Strahlengattungen geachtet worden ist. Ist der Lichtgenuß auf die alleinige Darbietung des blauen Himmelslichtes einge-

---

1) TSWETT, Ztsch. physikal. Chem., *74*, 413 (1911). — 2) REINKE, Botan. Ztg. (1886), p. 179. — 3) A. v. RICHTER, Ber. Botan. Ges., *30*, 280 (1912); Bull. Acad. Imp. Sci. Pétersb. (1912), p. 727. — 4) STAHL, Zur Biologie d. Chlorophylls (Jena 1909); Naturwiss. Woch.schr. (1906), p. 289. — 5) A. RICHTER, Rev. gén. de Bot., *14*, 151 (1902).

schränkt, so tritt nach STAHL der relative Anteil des roten Lichtes im Assimilationseffekt so weit zurück, daß eine Differenz zu gunsten des roten Anteiles nicht mehr nachweisbar ist. Die Ausnutzung des blauen Anteiles kommt wohl gleichfalls auf Rechnung des Chlorophylls, dessen Absorption im Blau und Violett ja eine erhebliche ist, besonders bei der gelbgrünen Komponente des Chlorophylls. Man hat es nicht nötig mit KOHL (1) an eine Beteiligung der carotinartigen Chloroplastenpigmente zu denken, wogegen namentlich das Nichtvorhandensein der Fluorescenz bei diesen Farbstoffen spricht.

DETLEFSEN (2) hat den experimentellen Nachweis erbracht, daß die von einem assimilierenden Blatte absorbierte Lichtmenge größer ist als jene Lichtmenge, welche dasselbe Blatt in derselben Zeit in kohlensäurefreier Luft unter Ausschluß der Assimilation absorbiert. Allerdings sind fortgesetzte Versuche in dieser Richtung unter Benutzung der modernen Versuchsmittel sehr erwünscht. Später hat ENGELMANN (3) gefunden, daß die von LANGLEY (4) ermittelte Energiekurve des Sonnenlichtes eine ziemliche Übereinstimmung mit der Energiekurve für die Assimilation zeigt. Das Maximum gleich 100 gesetzt, waren die ermittelten Werte die folgenden:

	λ = 680	622	600	589	573	558	522	486	431	$\mu\mu$
ENGELMANNS Assimilationswerte	69	95	99	100	95	90	71	56	29	„
LANGLEYS Energiewerte	89,5	96,5	98	99,5	100	96	89	78	48	„
	86	98,5	100	99	98,5	97,5	92	73	47,5	„

Darauf gründete ENGELMANN den Satz, daß die Assimilationsenergie gleich sei der Absorptionsenergie. Ohne die Wahrscheinlichkeit dieser Beziehung zu leugnen, muß doch hervorgehoben werden, daß Koinzidenzen von Absorption des Lichtes und der maximalen Wirkung bei verschiedenen photochemischen Prozessen vorkommen, ohne daß hierbei die Gesamtenergie des aufstrahlenden Lichtes ausgenützt werden würde.

Die Energiebilanz im Assimilationsprozesse ist besonders in eingehenden Untersuchungen von H. T. BROWN und ESCOMBE (5) studiert worden. Die gelieferte Sonnenlichtenergie wird zum größten Teile nicht absorbiert. Ein größerer Bruchteil geht bei der Verdunstung des Wassers auf, ein geringer Teil findet sich in den Assimilationsprodukten wieder. An einem hellen Augusttage fand BROWN die einfallende Energie des Sonnenlichtes mit 600 000 Calorien. Hiervon werden bei Helianthus pro Quadratmeter Blattfläche und Stunde verbraucht:

166,800 Cal. oder 27,5% zur Verdunstung von 275 ccm Wasser,
3,200 Cal. oder 0,5% zur Bildung von 0,8 g Kohlenhydrat.

Demnach Gesamtverbrauch 170,000 Cal. oder 28% der gelieferten Energie. Bei diffusem Lichte ist die Relation wesentlich anders. Da werden 95% der gelieferten Energie absorbiert und 2,7% in Form von Assimilationsprodukten gespeichert. Überhaupt wird sich die Assimilationsarbeit umso

1) F. G. KOHL, Ber. Botan. Ges., *24*, 222 u. Generalvers.-Heft (1906), p. 39. Aber auch STAHL, l. c. (1909), p. 34. — 2) DETLEFSEN, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 534 (1888). — 3) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1884), p. 102; (1886), p. 68. — 4) LANGLEY, Ann. de Chim. et Phys. (5), *25*, 212 (1881). — 5) H. T. BROWN, Rep. Brit. Assoc. Adv. Sci. Dover (1899). BROWN u. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 29 u. 122 (1905). BROWN, Nature, *71*, 522 (1905).

ökonomischer gestalten, je mehr sich die Belichtungsintensität dem Punkte nähert, in dem alle assimilatorisch wirksamen Strahlen verbraucht werden und wo die vorhandene Kohlensäurekonzentration aufhört die Rolle als limitierender Faktor zu spielen. So fand BROWN bei einer Insolation von 0,50 Cal. pro Quadratzentimeter und Minute und einer Assimilation von 2,07 ccm CO_2 per Quadratzentimeter den Nutzeffekt 0,34%. Als aber die Strahlung auf $^1/_{12}$ reduziert worden war, durch Anwendung von rotierenden Sektoren, so stieg der Nutzeffekt auf 4%, was auch ungefähr dem Verhältnis der assimilatorisch wirksamen Strahlen im Sonnenlichte zur Gesamtenergie entspricht. Durch die Steigerung des CO_2-Gehaltes der Luft auf das 5½fache konnte die Ausnutzung hellen Sonnenlichtes von 0,5% auf das 4fache oder 2% getrieben werden.

Nach einem Kalkül von PFEFFER (1) wird unter Zugrundelegung des POUILLETschen Wertes von 333 Cal. Gesamtstrahlungsenergie pro Quadratmeter und Sekunde an heiteren Sommertagen berechnet, daß weniger als 1% dieser Energie von den Pflanzen ausgenutzt wird. 1 qm Blattfläche von Nerium Oleander bildete in 1 Sekunde 0,000535 g Stärke. 1 g Stärke entspricht 4100 Cal. Somit ist der Wärmewert der formierten Stärke 2,2 Cal., die gelieferte Energie 333 Cal., die unbenützte Energie 330,8 Cal.

Auch BLACKMAN und MATTHAEI kamen zu ähnlichen Ergebnissen. In der Natur bei höchstem Sonnenstande nützten aus: Prunus laurocerasus 0,28% und Helianthus tuberosus 0,68% der zu 1 genommenen Lichtintensität (2).

§ 12.

Quantitatives Ausmaß der Produktion im photosynthetischen Assimilationsprozesse.

Die Schätzungen und Messungen der aus der aufgenommenen Kohlensäure produzierten Quantität organischer Stoffe wurden entweder durch die direkte Bestimmung der aufgenommenen Kohlensäure vorgenommen, wie es KREUSLER (3) und in neuerer Zeit besonders BLACKMAN ausführten oder man bestimmt die Trockengewichtszunahme der Blätter auf die Flächeneinheit, nach dem Vorgange von SACHS und anderen Forschern (4). Die Stärkebestimmung in assimilierenden Blättern wurde bisher als ein zu umständliches Verfahren nicht angewendet.

Die Kohlensäurebestimmungsmethode verdient entschieden vor der zweitgenannten den Vorzug, besonders wenn man, wie es KREUSLER tat, gleichzeitig die Sauerstoffatmung berücksichtigt. Die andere Methode erlaubt wohl eine rasche allgemein ausführbare Schätzung, doch ist zu bedenken, daß alle anderen im Blatte neugebildeten Stoffe, die nicht direkt mit der Kohlensäureassimilation zusammenhängen, wie die Produkte der Eiweißsynthese als Assimilationsmaterialien mitbestimmt werden (5), und man daher viel zu hohe Werte erhält, wie es bei SACHS tatsächlich der Fall ist.

---

1) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *I*, 331 (1897). — 2) BLACKMAN u. MATTHAEI, Proceed. Roy. Soc. (1905). — 3) KREUSLER, Landw. Jahrb., *14*, 951 (1885). — 4) SACHS, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *3*, 1. BROOKS, Diss. (Halle 1892); Chem. Zentr. (1893), *II*, 95. MENZE, Diss. (Halle 1887). THOMPSON u. PRENDERGAST, Minnesota Bot. Stud. (1896), VIII. BROWN u. ESCOMBE, Proceed. Roy. Soc., l. c. THODAY, Ebenda, *82*, B, 421 (1910). — 5) Vgl. B. SCHULZE, Verh. Naturf. Ges. (1904), II, *1*, 175.

Nach KREUSLER bildeten die Blätter von Rubus bei 31 cm Distanz von einer elektrischen Bogenlampe, was etwa hellem diffusen Tageslicht gleichkam, pro Quadratmeter Blattfläche bei Darreichung von 0,3% CO_2 in der Stunde 1,54 g Stärke, entsprechend 5 g aufgenommener CO_2. Nach BLACKMAN und MATTHAEI leistet das Blatt von Helianthus in der Natur höchstens eine Aufnahme von 0,0077 g CO_2 in der Stunde pro 50 qcm. SACHS kam zu dem weit höheren Wert von 0,0150 g CO_2. Er berechnet pro Stunde und Quadratmeter Blattfläche für Helianthus 1,8 g, für Cucurbita 1,5 g Trockensubstanzproduktion. Eine kräftige Sonnenblume mit 145 Blättern, deren Gesamtfläche $1\frac{1}{2}$ qm beträgt, könnte demnach in 15 Tagesstunden 36 g Assimilate erzeugen und in einem Sommer 2000 g Assimilate neu bilden. Aus dem Verbrauch an CO_2 berechnen BROWN und ESCOMBE folgende Werte für den Quadratmeter Blattfläche und eine Stunde:

Helianthus annuus	0,4—0,5 g	Kohlenhydrat
Tropaeolum maius.	0,2—0,3 g	„
Polygonum Weyrichii	0,2—0,6 g	„

Bei 0,03% Kohlensäuregehalt der Luft war für Helianthus die Maximalleistung 2,86 g.

Der von KREUSLER direkt bestimmte Atmungsverlust betrug für Rubus in hellem Tageslichte nur den 31. Teil der aufgenommenen CO_2. Hingegen war er in $1—1\frac{1}{2}$ m Abstand von der elektrischen Bogenlampe schon ebenso groß wie die assimilatorische CO_2-Aufnahme. SACHS hatte den Atmungsverlust mit $^1/_{12}$ in Rechnung gestellt. Nach den Messungen von BROOKS fällt das Assimilationsmaximum bei wolkenlosem Himmel auf die letzte Vormittagsstunde zwischen 11 und 12 Uhr.

Nach den Messungen von RAMANN (1) an Buchen-Stangenholz ist die Blätterzahl eines Stammes 10950, mit einer Area von 22,45 qm, wobei aber das Blattgewicht nur 1,4—2,4% des Gesamtgewichtes der Pflanze bildet. Ein Hektar bewaldeten Landes konsumiert nach EBERMAYER (2) im Jahr 11000 kg Kohlensäure, und nach A. MAYER (3) bringt ein Hektar Landes jährlich 6700—6800 kg organischer Trockensubstanz hervor. Nach DUBOIS (4) soll sich der Jahreskonsum an Kohlensäure seitens der Gesamtvegetation der Erde auf $^1/_{70}$ der in der Erdatmosphäre überhaupt vorhandenen Kohlensäurequantität belaufen, so daß eine außerordentlich ergiebige Kompensation hierfür nötig ist, welche offenbar durch die Atmung der nicht chlorophyllhaltigen Organismen und andere Oxydationsprozesse geliefert wird. Innerhalb der letzten geologischen Epochen hat sich der Kohlensäurevorrat in der Erdatmosphäre sicher nicht geändert (5).

Da die Kohlensäureassimilation, wie alle anderen physiologischen Funktionen, in zahllosen Wechselbeziehungen zu den Einrichtungen und Tätigkeiten des Organismus steht, so kann es uns nicht wunder nehmen, wenn ihre Intensität bei verschiedenen Pflanzen spezifisch different ist. Mit C. WEBER (6) darf man daher von einer spezifischen Assimilationsenergie sprechen. Dieselbe ist die spezifisch verschiedene Resultante

---

1) E. RAMANN, Ztsch. Forst- u. Jagdwes., *43*, 916 (1911). — 2) EBERMAYER, Sitz.ber. bayer. Ak., *15*, 303 (1885). — 3) A. MAYER, Landw. Versuchsstat., *40*, 205 (1892). — 4) DUBOIS, zit. bei MAYER, Agrik.chem., 5. Aufl., *1*, 77 (1901). — 5) DUMAS u. BOUSSINGAULT, Pogg. Ann., *53*, 407 (1841), kamen auf Grund unzureichender Berechnungen zum Ergebnis, daß die von den Pflanzen konsumierte CO_2-Menge wahrscheinlich die CO_2-Produktion der Tiere übersteigt. — 6) C. WEBER, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *2*, 346.

nach allen Beeinflussungen, welche der Assimilationsprozeß bei einer bestimmten Pflanzenart erfahren kann. Wird die Assimilationsenergie von Tropaeolum gleich 100 gesetzt, so beläuft sich nach WEBER jene von Phaseolus auf 72, Ricinus auf 118,5 und Helianthus auf 124,5. Tropaeolum produzierte pro Quadratmeter Blattfläche und 10 Stunden 4,466 g Trockensubstanz. WEBERS Versuche wurden allerdings an Gewächshauspflanzen angestellt. Nach BLACKMAN und MATTHAEI ist bei allen Blättern der ökonomische Koeffizient in der Assimilation nahezu derselbe. Doch scheint der Hauptunterschied in der verschieden großen Aktivitätsvermehrung zu liegen, welche die Assimilation bei steigender Temperatur erfährt. Zwischen $+10^{0}$ und 20^{0} steigert sich die Assimilation von Laurocerasus um das 2,1fache, während sie bei Helianthus auf das 2,5fache anwächst. Nach den Angaben von ARNO MÜLLER (1) besitzen jene Blätter, die nur Zucker als Assimilationsreserven ablagern, eine geringere Assimilationsgröße als die stärkebildenden, amylophyllen Pflanzen; hingegen scheint zwischen der assimilatorischen Leistung von Sonnen- und Schattenblättern eines Baumes kein Unterschied in der Assimilationsarbeit zu bestehen. GRIFFON (2) gibt an, daß zwischen heller und dunkler grünen Blättern einer Art keine Differenz der Assimilationsenergie bestehen muß. Auch konstatierte GILBERT (3), daß durch reichliche Stickstoffdüngung wohl der Chlorophyllgehalt der Pflanzen vermehrt wird, jedoch die Produktion an organischer Substanz nicht ansteigt. Für Algen gab auch ENGELMANN (4) an, daß der sehr blasse Scenedesmus caudatus viel energischer Sauerstoff ausscheidet als chlorophyllreichere Palmellaceen in demselben Wassertropfen. Hingegen stimmt in dem oben angeführten Beispiel spezifischer Assimilationsdifferenzen aus WEBERS Versuchen die Reihenfolge in der Assimilationsenergie mit der Chloroplastenzahl überein, da nach HABERLANDT (5) die Chloroplastenzahl pro 1 qmm der Blattoberseite bei Phaseolus 283000, bei Ricinus 403000 und bei Helianthus 495000 beträgt. Von Interesse ist die Angabe von GILTAY (6), daß die Assimilationsenergie von Tropenpflanzen sich wesentlich innerhalb derjenigen Grenzen bewegt, die man bei Pflanzon im gemäßigten Klima beobachtet. Helianthus zeigte, in Europa und in Java gezogen, denselben Assimilationsmittelwert.

§ 13.

Ansichten über die chemischen Vorgänge bei der Synthese von Kohlenst^ffverbindungen aus Kohlensäure und Wasser durch chlorophyllgrüne Pflanzen im Lichte.

Wenn wir auch mit großer Wahrscheinlichkeit dem Chlorophyllfarbstoff eher bei der Energieübertragung in der photosynthetischen Tätigkeit der Laubblätter eine Hauptrolle zuschreiben dürfen, als im eigentlichen chemischen Mechanismus der Kohlensäurereduktion und in dem Aufbau der Assimilate, und dem farblosen Stroma der Chloroplasten die Hauptbedeutung bei dem letzteren Vorgang zuzuteilen geneigt sind, so ist es gar nicht sicher, ob nicht doch dem Chlorophyllfarbstoff wichtige chemische Funktionen zufallen und das Stroma nicht das allein synthetisch

1) ARNO MÜLLER, Jahrb. wiss. Botan., *40*, 443 (1904). — 2) GRIFFON, Compt. rend., *127*, 253 (1899). — 3) GILBERT, Nature, *33*, 91 (1885); Chem. News (1885), p. 263. — 4) ENGELMANN, Botan. Ztg. (1888), p. 718. — 5) HABERLANDT, Jahrb. wiss. Botan., *13*, 95 (1882). — 6) GILTAY, Ann. Jard. Buitenzorg, *15*, 43 (1898).

wirksame Agens ist. Doch wissen wir derzeit über die Rollenverteilung der Chloroplastenbestandteile so wenig, daß man diese Frage nicht gut näher diskutieren kann. Was den chemischen Hauptvorgang anbetrifft, so verfügen wir über eine Reihe von scharfsinnig erdachten, zum Teil recht wahrscheinlichen Hypothesen, ohne daß wir jedoch irgendein Teilgebiet dieser Vorgänge in den Bereich gesicherter Kenntnisse rechnen dürfen. Alles, was wir berichten können, sind nur unsichere, auf indirekten Schlüssen aufgebaute Folgerungen und Hypothesen von größerer oder geringerer Wahrscheinlichkeit.

I. Dasjenige Produkt, welches die Kondensation von Kohlensäure und Wasser zum ersten Ziele hat, sind wahrscheinlich Hexosen. Diese Meinung hat wohl zuerst DAVY ausgesprochen. Sie geriet später in Vergessenheit, findet sich nur hier und da, z. B. von MOHL zitiert, und erwachte zu neuem Leben durch die grundlegenden Arbeiten von MOHL, GRIS und besonders SACHS, durch die bewiesen wurde, daß das Auftreten von Amylumkörnchen in den Chloroplasten mit der Aufnahme der Kohlensäureassimilation kausal verknüpft ist. SACHS nannte die Chloroplastenstärke „das erste sichtbare Assimilationsprodukt". BOEHM versuchte später einzuwenden, daß die Stärkebildung nicht nur durch autochthon entstandenen Zucker, sondern auch durch Zucker, der aus anderen Teilen der Pflanze, oder künstlich von außen, zugeführt wird, vermittelt werden könne. Durch diese Einwände kam allerdings BOEHM zu der wichtigen Entdeckung, daß fast alle Chloroplasten aus zugeführtem Zucker Amylum erzeugen können. Doch werden die Zweifel an der SACHSschen Auffassung schon durch die Tatsache widerlegt, daß die Stärkekörner in den Chloroplasten exakt nach Beginn der Belichtung auftreten. FAMINTZIN (1) fand bei Spirogyra in hellem künstlichen Lichte schon nach 30 Minuten Amylumbildung, KRAUS (2) im Sonnenlicht sogar schon nach 5 Minuten. Bei Phanerogamen sind nach GODLEWSKI (3) in gewöhnlicher Luft zur Entstehung nachweisbarer Stärkemengen 60 Minuten, bei Darbietung von 4—8 % CO_2 sogar nur 15 Minuten nötig. Sodann beweist die 1884 durch SACHS dargelegte Lokalisierung der Stärkebildung im Lichte auf die einzelnen direkt beleuchteten Blattpartien überzeugend die Auffassung der Chloroplastenstärke in Blättern als autochthon gebildetes Assimilationsmaterial. Allerdings läßt sich die Stärkebildung nicht immer als Argument für die primäre Bildung von Kohlenhydraten in Chloroplasten benutzen, da viele Algen, wie Diatomeen, Peridineen, Phaeophyceen, Vaucheria und manche Phanerogamen stets Oleinschlüsse und nie Stärke in den Chloroplasten aufweisen. Anfangs von BRIOSI (4) für Musa und Strelitzia und von BORODIN (5) für Vaucheria als direkte Assimilationsprodukte aufgefaßt, haben sich diese Fettröpfchen durch die Studien von HOLLE, GODLEWSKI, FLEISSIG, ERNST und anderen (6), als Reservestoffe sekundärer Bildung herausgestellt. Speziell für Musa konnte GODLEWSKI zeigen, daß auch hier bei höherem Kohlensäuregehalt der Luft reichlich Chloroplastenstärke auftritt. Andere Blütenpflanzen erreichen zwar im normalen Leben nie eine so hohe Zuckerkonzentration in den Chloroplasten, daß sie Stärkanlagerungen bilden könnten („saccharophylle Pflanzen"), lassen aber bei künst-

1) FAMINTZIN, Jahrb. wiss. Botan., *4*, 31 (1867); Mélang. biol., *5*, 528 (1865). — 2) GR. KRAUS, Jahrb. wiss. Botan., *6*, 511 (1869). — 3) GODLEWSKI, Just, Jahresber. (1875), p. 788. — 4) BRIOSI, Botan. Ztg. (1873), p. 529. — 5) BORODIN, Ebenda (1878), p. 513. — 6) HOLLE, Flora (1877), p. 113. GODLEWSKI, l. c.

licher Darreichung von Zuckerlösung höherer Konzentration ihre Befähigung zur Stärkebildung erweisen. Als eine Stütze der Anschauung, daß als Produkt der CO_2-Assimilation zunächst Zucker entsteht, wird gewöhnlich auch die seit SAUSSURE bekannte und oben bereits dargelegte Tatsache angeführt, daß für ein 1 Volum aufgenommener CO_2 ein gleiches Volum Sauerstoff abgegeben wird, so daß das Gasvolumen in einem abgeschlossenen Raume, in dem sich assimilierende Pflanzen befinden, annähernd konstant bleibt. Daraus zog schon DAVY den Wahrscheinlichkeitsschluß, daß zunächst in der Pflanze eine Verbindung entsteht, welche auf 1 Äqu. Sauerstoff 2 Äqu. Wasserstoff enthält, so wie es eben bei Zucker und Kohlenhydraten der Fall ist.

Schließlich kann man auf Grund der von BOEHM (1) und A. MEYER (2) zuerst gewonnenen experimentellen Erfahrungen prüfen, ob bei Blättern, die im Dunkeln auf Lösungen verschiedener Substanzen schwimmen, Zucker in der Tat das beste Material zur Stärkebildung in den Chloroplasten abgibt. Nun sind wirklich die vier Hexosen: Glucose, Mannose, Fructose und Galactose, sowie Saccharose, weit verbreitet die einzig geeigneten Materialien zur Stärkebildung. wenn wir von wenigen positiven Erfolgen mit Mannit und Dulcit, sowie von einem vereinzelten Fall absehen, in dem bei Cacaliablättern Glycerin etwas Stärkebildung hervorrief. Am allgemeinsten und besten scheinen Fructose, Saccharose und Glucose zu wirken. Galactose fand MEYER nur bei Caryophyllaceenblättern gut geeignet, Mannit nur bei Oleaceen und Dulcit bei Evonymus, entsprechend dem Vorkommen dieser Stoffe als Reservematerial. Daß die genannten Hexosen so allgemein als Substrat der Stärkebildung dienen können, vermag als eines der besten biologischen Argumente für das primäre Entstehen dieser Stoffe im Assimilationsprozesse zu dienen. Wenn manche Forscher, wie BROWN, WENT, MARCACCI oder PERREY (3) den Rohrzucker als primäres Assimilationsprodukt hinstellten, so kann man dies nur insoweit gelten lassen, als daß sehr frühzeitig die Rohrzuckerbildung aus den vorerst formierten Hexosen stattfindet. Da es bekannt ist, daß Glucose, Fructose und Mannose sehr leicht ineinander übergehen, so braucht die Frage, welcher dieser drei Zucker primär entsteht, nicht diskutiert zu werden, weil sich je nach den Bedingungen in der assimilierenden Zelle das Gleichgewicht zugunsten der einen oder anderen Hexose neigen kann. Daß Glucose das der Stärke vorangehende Assimilationsprodukt ist und eine gewisse Grenzkonzentration derselben zur Stärkebildung benötigt wird, weshalb man die Stärke als Reservestoff aufzufassen hat, haben zuerst MER und besonders SCHIMPER (4) in nachdrücklicher Weise hervorgehoben.

Während auch in den neueren Untersuchungen von LAURENT und von NADSON (5) die ausschließliche Eignung der genannten Zuckerarten als Material für die Bildung der Chloroplastenstärke betont wird, liegen für Algen eine Anzahl von Angaben vor, speziell für Spirogyra seitens BOKORNY (6), wonach auch einfachere Kohlenstoffverbindungen zur Amylum-

---

1) BOEHM, Botan. Ztg. (1883), p. 36. — 2) A. MEYER, Ebenda (1885), p. 435. — 3) H. T. BROWN, Meet. Brit. Assoc. Adv. Sci. Nottingham (1893), p. 811. MARCACCI, Just Jahresber. (1889), *I*, 26. A. PERREY, Compt. rend., *94*, 1124 (1882). — 4) SCHIMPER, Botan. Ztg. (1885), p. 737. MER, Bull. Soc. Bot., *20*, 164 (1873); Compt. rend., *112*, 248 (1891). — 5) LAURENT, Botan. Ztg. (1886), p. 151. NADSON, Botan. Zentr., *42*, 48 (1890). — 6) BOKORNY, Biolog. Zentr., *17*, 1 (1897); Landw. Versuchsstat. (1889); Chem.-Ztg., *20*, 1005 (1896).

bildung benutzt werden können. So soll Glykol in Betracht kommen, aber auch die verschiedensten anderen Kohlenstoffverbindungen, darunter selbst aromatische, wie Phenol. Bei der durch JACKSON gefundenen Stärkebildung aus Glykolaldehyd konnte eine Polymerisierung zu Hexose helfend eingegriffen haben. Obzwar für die Pilze die Fähigkeit, Zucker auf Kosten der verschiedensten Kohlenstoffmaterialien zu bilden, feststeht, so bedarf dieser Punkt für die chlorophyllführenden Algen noch einer gründlichen Nachprüfung, besonders hinsichtlich des Umstandes, ob in BOKORNYS Versuchen die Kohlensäureassimilation wirklich absolut ausgeschlossen war. BOKORNY (**1**) gab an, daß die Assimilation der Zuckerarten durch Spirogyra überhaupt nur im Licht stattfinden könne. Stärkebildung aus Glycerin beobachtete übrigens auch KLEBS an Zygnema (**2**).

Daß Pentosen im Assimilationsprozesse nicht gebildet werden, ist durch eine Reihe von Erfahrungen ziemlich sichergestellt (**3**).

Man findet natürlich niemals die Gesamtmenge der Assimilate als Stärke und Zucker vor, weil sich eine partielle Weiterverarbeitung derselben unmittelbar an die Zuckersynthese anschließt. SAPOSCHNIKOFF (**4**) schätzt die wirklich vorgefundene Menge der Kohlenhydrate auf 64 bis 87% der Gesamtassimilate ein. Diese Tatsache steht mit der Annahme einer primären Zuckersynthese im Einklang und muß nicht etwa in dem Sinne einer Annahme einer primär stattfindenden Eiweißsynthese verwertet werden.

II. Auf welchem Wege entstehen Hexosen aus Kohlensäure und Wasser? Von allen in neuerer Zeit hierüber aufgestellten chemischen Hypothesen steht noch immer, und jetzt mehr denn je, die geistvolle 1870 von A. v. BAEYER (**5**) aufgestellte Idee im Vordergrunde, wonach die Kohlensäure zunächst durch Reduktion in Formaldehyd verwandelt wird und dieser Aldehyd durch Kondensation in Zucker übergeht. In ihrer ursprünglichen Form knüpfte die BAEYERsche Hypothese allerdings nicht nur an die BUTLEROWsche Kondensation des Formaldehyds an, sondern nahm auch an, daß der Chlorophyllfarbstoff, ähnlich wie das Hämoglobin, Kohlenoxyd binde. Durch Sonnenlicht sollte die Kohlensäure, so wie es bei hohen Temperaturen der Fall ist, sich in CO und O dissoziieren, der Sauerstoff sollte entweichen und das CO sich mit dem Chlorophyll verbinden. Diese Hypothese war viel glücklicher konzipiert als die ältere, vom chemischen Standpunkte aus jedoch vollkommen plausible Theorie von LIEBIG (**6**) aus dem Jahre 1843, wonach die Kohlensäure zunächst zur Entstehung organischer Säuren führe, welche bei weiterer Reduktion Zucker liefern. Es ergab sich aber im Laufe der Zeit, daß sich diese letztere Theorie, die bis in die jüngste Zeit immer wieder vereinzelte Anhänger fand (**7**), mit vielen physiologischen Tatsachen schwer in Einklang bringen läßt. Im wesentlichen sind die organischen Säuren als Oxydationsprodukte des Zuckers und nicht als Vorstufen der

---

1) BOKORNY, Chem.-Ztg., *20*, 1005 (1896). — **2**) KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *2*, 538; Botan. Ztg. (1891). ASSFAHL. Botan. Zentr., *55*, 148 (1893). — **3**) G. DE CHALMOT, Amer. Chem. Soc., *15*, 618 (1893). — **4**) SAPOSCHNIKOFF, Ber. Botan. Ges. (1890), p. 241. A. MEYER, Botan. Ztg. (1888), p. 465. — **5**) A. v. BAEYER, Ber. Chem. Ges., *3*, 63 (1870). — **6**) J. v. LIEBIG, Liebigs Ann., *46*, 66 (1843). — **7**) BALLO, Ber. Chem. Ges., *17*, 6 (1884). STUTZER, Landw. Versuchsstat., *21*, 93 (1877). LEPLAY, Compt. rend., *102*, 1254 (1886). BRUNNER u. CHUARD, Just Jahresber. (1887), *I*, 163. E. BAUR, Ztsch. physik. Chem., *63*, 683 (1908). Hierzu EULER, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 122 (1909). INGHILLERI, Ebenda, *71*, 105 (1911); Rend. Acad. Fisiocrit. Siena, *218*, VI (1911). H. MOISSAN, Compt. rend., *140*, 1209.

Zuckerbildung aufzufassen. Bei den Succulenten häufen sich die Säuren nicht bei Tage, sondern während der Nacht an. Deshalb ist auch die neuere Theorie von BAUR abzuweisen, welche die Reaktion der Oxalsäurebildung aus CO_2 und H_2O unter der Mitwirkung des Lichtes zur Erklärung der Chlorophyllwirkung heranziehen wollte.

Eine Reihe anderer Assimilationshypothesen sind nie zu größerer Bedeutung gelangt, wie die Theorie von SACHSSE (1), wonach Chlorophyll das erste sichtbare Assimilationsprodukt sei, welches durch CO_2-Reduktion entstehe und durch weitere Veränderungen fortwährend Fett und Kohlenhydrate liefere. Ferner die Ansicht PRINGSHEIMS (2), wonach das durch Säuren aus den Chloroplasten zum Austritt zu bringende „Hypochlorin" [dessen Natur als Chlorophyllan durch A. MEYER und TSCHIRCH erkannt wurde] das erste Assimilationsprodukt sei. Sodann die Hypothese von CRATO (3), daß zunächst Benzolderivate entstehen, die Ansicht von MAQUENNE (4), daß Methan als Zwischenprodukte auftrete usw.

Diejenigen Forscher, welche die experimentelle Prüfung der BAEYERschen Hypothese in Angriff nahmen, begannen zunächst nach der Gegenwart von Formaldehyd in assimilierenden grünen Pflanzen zu suchen. In der Tat wies REINKE (5) in Blättern flüchtige stark reduzierende Stoffe nach und er konnte auch finden (6), daß verdunkelte Blätter diese Stoffe meist in geringerer Menge enthalten. REINKE und CURTIUS (7) sahen aber alsbald, daß die Hauptmenge dieser Produkte nicht Formaldehyd, sondern eine andere aldehydartige Verbindung sei, deren Natur in jüngster Zeit durch CURTIUS und FRANZEN (8) aufgeklärt worden ist. Es ist dies mit Sicherheit der α, β-Hexylenaldehyd mit der Konstitution $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COH$. Da diese Substanz dasselbe Kohlenstoffskelett hat wie die Glucose, so ist es wahrscheinlich, daß wir es hier mit einem sekundär entstandenen Reduktionsprodukt des Zuckers zu tun haben. Dieser Aldehyd fand sich in allen untersuchten Blättern, so daß seiner Entstehung ein überall vorkommender Prozeß zugrunde liegen muß. Die flüchtigen Säuren der bisher am ausführlichsten untersuchten Carpinusblätter sind Ameisensäure und Essigsäure sowie geringe Mengen höherer Säuren, unter denen wohl die dem Hexylenaldehyd entsprechende Hexylensäure nicht fehlt. Bei der Untersuchung der flüchtigen Aldehyde hat es sich weiter herausgestellt, daß auch Formaldehyd in den Blättern vorhanden ist, wie die Überführung in Ameisensäure unzweideutig zeigte. Sonst konnten noch Acetaldehyd, n-Butylaldehyd, Valeraldehyd und höhere Homologa des Hexylenaldehyds nachgewiesen werden. Die vorkommenden Alkohole erwiesen sich als Butylenalkohol, Pentylenalkohol, Hexylenalkohol, ein Alkohol $C_8H_{14}O$ und mehrere höhere Alkohole. Der ganze Charakter dieses Stoffgemisches läßt darauf schließen, daß alle diese Substanzen mit den photogenen Reduktionsprozessen im Chlorophyllkorn zusammenhängen. Man kann sie sämtlich als Reduktions-

---

1) R. SACHSSE, Sitz.ber. Naturf. Ges. Leipzig (1875), p. 115; Chem. Zentr. (1881), p. 169, 185. — 2) PRINGSHEIM, Monatsber. Berlin. Ak. (1879 u. 1881); Jahrb. wiss. Botan., *12*, 288 (1881). — 3) CRATO, Ber. Botan. Ges. (1892), p. 250. — 4) MAQUENNE, Chem. Zentr. (1882), p. 329. — 5) J. REINKE, Ber. Chem. Ges., *14*, 2144 (1881); Botan. Ztg. (1882), p. 289. REINKE u. KRÄTZSCHMAR, Studien üb. d. Protoplasma, 2. Folge, p. 59 (1883). — 6) REINKE u. BRAUNMÜLLER, Ber. Botan. Ges., *17*, 7 (1899). — 7) REINKE u. CURTIUS, Ebenda, *15*, 201 (1897). — 8) TH. CURTIUS u. FRANZEN, Lieb. Ann., *390*, 89 (1912); Ber. Chem. Ges., *45*, 1715 (1912); Sitz.ber. Heidelberg. Ak. d. Wiss., mathem.-naturwiss. Kl. (1910 u. 1912). FRANZEN, Chem.-Ztg., *34*, 1003 (1910).

stufen der Kondensationsprodukte des Formaldehyds bis zu Hexosen hinauf auffassen. Von diesem Gesichtspunkte aus gewinnt die Auffindung des Formaldehyds besonderen Wert, da es natürlich nicht ausgeschlossen erscheint, daß dieser Aldehyd anderweitigen Umsetzungen im Stoffwechsel entstammt und nicht unbedingt als Reduktionsprodukt der CO_2 zu gelten braucht. Die kritischen Versuche von FINCKE (1) fordern allerdings zu einer weiteren Prüfung der Angelegenheit auf.

Seit längerer Zeit hat man verschiedene qualitative Reaktionen, in erster Linie Farbenreaktionen, zur Auffindung des Formaldehyds in Blättern, ja zur Lokalisation der Reaktion in den Chloroplasten herangezogen. So hat POLLACCI (2) im Destillate aus zerquetschten Blättern eine Reihe von Reaktionen erhalten, die auf Aldehyde bezogen werden können und welche bei Verdunklung, Kohlensäureentziehung, sowie bei chlorophyllfreien Organen nicht erhalten werden. Die Meinung dieses Forschers, daß gleichzeitig mit Formaldehyd etwas Wasserstoff und Methan von assimilierenden Blättern gebildet werde, ist in neuerer Zeit von ihm selbst nicht mehr wiederholt worden und dürfte auch in der Tat durch die Beimengung von Verbrennungsgasen in der Versuchsvorrichtung entstanden sein. POLLACCI zog besonders die Fuchsinbisulfitreaktion nach SCHIFF als Beweis für Formaldehyd heran, GRAFE (3) benutzte die mit einer Nitrosoverbindung enthaltenden H_2SO_4 und Diphenylamin entstehende Grünfärbung, welche für Formaldehyd charakteristisch sein soll, KIMPFLIN (4) führte mit Glaskapillaren eine Mischung von Natriumbisulfit und Methyl-p-amino-m-Kresol in das Gewebe von Agavenblättern ein und schloß aus der Rötung auf die Formaldehydbildung, GIBSON (5) verwendete die Probe mit Gallussäure und H_2SO_4, und andere einschlägige Angaben rühren von BOKORNY und GENTIL her (6). Gleichgültig ob man diese Reaktionen benutzt oder eine der anderen zahlreichen Farbenreaktionen des Formaldehyds, wie die Reaktion von RIMINI: Blaufärbung mit Phenylhydrazinchlorhydrat, Nitroprussidnatrium und NaOH (7), oder die Blaufärbung mit Carbazol-Schwefelsäure (8), oder die Rotfärbung mit Benzoylperoxyd und Schwefelsäure (9), oder die Violettfärbung mit Eiweiß und $HCl + KNO_2$ (10) oder eine der anderen (11), immer hat man zu bedenken, daß es sich in den wenigsten Fällen um genügend charakteristische Formaldehydreaktionen handelt und dieselben bei einer größeren oder geringeren Zahl von anderen Aldehyden mit verschiedener Nuancierung gleichfalls eintreten (12). Es ist auch in der Tat wahrscheinlich, daß der in den Blättern vorhandene Hexylenaldehyd für das Zustandekommen der erhaltenen Reaktionen in hohem Grade verantwortlich gemacht werden muß.

---

1) H. FINCKE, Biochem. Ztsch., *52*, 214 (1913). — 2) G. POLLACCI, Arch. Ital. Biolog., *35*, 151; *37*, 446 (1902); Atti Ist. bot. Pavia, *7*, 45 (1899); Ebenda (1900, 1902); *9* (1904); *10* (1905). MAMELI u. POLLACCI, Atti Acc. Linc. (5), *17*, I, 739 (1908); Ebenda, *16*, I, 199 (1907). — 3) V. GRAFE, Österr. bot. Ztsch., *56*, 289 (1906). — 4) KIMPFLIN, Compt. rend., *144*, 148 (1907); Essai sur l'assimil. photochlorophyllienne (Lyon 1908). — 5) R. H. GIBSON, Ann. of Botan., *22*, 117 (1908). — 6) BOKORNY, Chem.-Ztg., *33*, 1141 (1909). GENTIL, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *27*, 169 (1909). — 7) RIMINI, Chem. Zentr. (1898), *I*, 1152; (1901), *II*, 99. METH, Chem.-Ztg., *30*, 666 (1906). BALBIANO, Atti Acc. Linc. Roma (5), *20*, II, 245 (1911). ANGELI, Ebenda, p. 445. — 8) GABUTTI, Boll. Chim. Farm., *46*, 349 (1907). — 9) GOLODETZ, Chem.-Ztg., *32*, 245 (1908). — 10) VOISENET, Compt. rend., *150*, 40 (1910); Bull. Soc. Chim. (3), *25*, 748 (1906). — 11) Die sehr empfindliche Reaktion mit Atractylis-Glucosid und H_2SO_4 gestattet nach ANGELICO und CATALANO, Gazz. chim. ital., *43*, I, 38 (1913), in verschiedenen Gewebesäften Formaldehyd nachzuweisen. — 12) Vgl. PLANCHER u. RAVENNA, Acc. Linc. (5), *13*, II, 459 (1904).

Einen anderen Weg schlugen zuerst LOEW und BOKORNY (1) in zahlreichen Untersuchungen ein, um zu beweisen, daß Formaldehyd ein Zwischenprodukt der CO_2-Assimilation sei. Sie suchten zu zeigen, daß Derivate des Formaldehyds, vor allem formaldehydschwefligsaures Natron und Methylal, geeignet seien, um bei grünen Pflanzen bei Kohlensäureabschluß Stärkebildung hervorzurufen. In der Tat soll es bei Spirogyren gelungen sein, dieses Resultat zu erzielen. Gasförmiger Formaldehyd wurde grünen Landpflanzen in Versuchen von GRAFE (2) dargeboten und es soll geglückt sein, ein üppigeres Wachstum bei belichteten, in kohlensäurefreier Luft gehaltenen Pflanzen durch Formaldehyd zu erzeugen. Natürlich hat man die durch den giftigen Formaldehyd zu erwartenden Reizwirkungen dabei wohl zu beachten. Doch wird von GRAFE angegeben, daß bei Lichtabschluß der günstige Erfolg durch Formaldehyd nicht zu erreichen sei, sondern derselbe streng an Lichtzutritt gebunden sei. Dies wäre durch die Annahme einer Stimulationswirkung nicht ohne weiteres zu verstehen. Ältere Versuche haben nicht immer derartige Formaldehydwirkungen festzustellen vermocht. So konnte TREBOUX (3) bei Darbietung von 0,001 % Formaldehyd bei Elodea keine Stärkebildung erreichen, obwohl die Konzentration ganz gut vertragen wurde. In Versuchen von BOUILHAC (4) an Algen und jungen Pflanzen von Sinapis alba wurde gutes Gedeihen bei Formaldehydzusatz beobachtet, ohne daß sich bestimmte Folgerungen aus diesen Erfahrungen ableiten ließen. Manche Keimlinge sind nach WINDISCH (5) gegen Formaldehyd recht empfindlich und Spirogyren werden nach BOKORNY (6) in ihrer Assimilationstätigkeit bereits durch minimale Formaldehydmengen gehindert.

Im ganzen lassen es alle diese Erfahrungen als ziemlich sicher erscheinen, daß Formaldehyd in assimilierenden Blättern gebildet wird und die BAEYERsche Hypothese steht gegenwärtig entschieden besser gestützt da, als vordem. Die Richtigkeit dieser theoretischen Vorstellungen vorausgesetzt, hätte man anzunehmen, daß der Vorgang der Kohlensäureverarbeitung und Zuckersynthese im Lichte aus zwei Teilprozessen besteht: einmal aus der Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd und zum anderen der Kondensation des Aldehyds zu Hexosen.

Nach ihren chemischen Eigenschaften ist die Kohlensäure in wässeriger Lösung am besten als Oxy-Ameisensäure aufzufassen: OH · COOH. Sie muß bei ihrer Reduktion zunächst Ameisensäure bilden: H · COOH. In der Tat hat LIEBEN (7) gezeigt, daß Kohlensäure bei der Reduktion durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur Formiat liefert. Nach LOSANITSCH und JOVITSCHITSCH (8) gibt Kohlensäure und Wasser unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladung Sauerstoff und Ameisensäure. MOISSAN (9) gelang die interessante Synthese der Ameisensäure

---

1) O. LOEW, Ber. Chem. Ges., *22*, 482 (1889); Zentr. Bakt. (1892), Nr. 14. BOKORNY, Landw. Jahrb., *21*, 445 (1892); Biolog. Zentr., *12*, 481 (1892); Ber. Botan. Ges., *9*, 103 (1891); Pflüg. Arch., *125*, 467 (1908); *128*, 565 (1909); Biochem. Ztsch., *36*, 83 (1911). — 2) V. GRAFE, Zentr. Physiol., *26*, 113 (1912); Biochem. Ztsch., *32*, 114 (1911); Ber. Botan. Ges., *27*, 431 (1909); *29*, 19 (1911); Österr. bot. Ztsch., *59*, 19 (1909). — 3) TREBOUX, Flora (1903), p. 73. — 4) R. BOUILHAC, Compt. rend., *135*, 1369 (1902); *136*, 1155 (1903). — 5) R. WINDISCH, Landw. Versuchsstat., *55*, 241 (1901). — 6) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg. (1903), Nr. 44. — 7) LIEBEN, Monatsh. Chem., *16*, 211 (1895); *19*, 333 (1898). KOLBE u. SCHMITT, Lieb. Ann., *119*, 251. COEHN u. JAHN, Ber. Chem. Ges., *37*, 2836 (1904). — 8) LOSANITSCH u. JOVITSCHITSCH, Ebenda, *30*, 135 (1897). — 9) MOISSAN, Compt. rend., *134*, 18, 261 (1902); *136*, 723 (1903).

aus CO_2 und Kaliumhydrür: $CO_2 + KH = H \cdot COOK$. Ehrenfeld hat aus CO_2 durch elektrolytische Reduktion Ameisensäure gewonnen (1). Die nächste Reduktionsstufe ist natürlich Formaldehyd: $H \cdot CO \cdot H$, wenn beide OH-Gruppen der Kohlensäure dureh H ersetzt sind. In neuerer Zeit ist es auf verschiedenen Wegen gelungen, diese weitgehendste Reduktion der CO_2 künstlich zu erreichen. Berthelot und Gaudechon (2) sowie Stoklasa (3) haben durch ultraviolette Bestrahlung diesen Effekt erreicht, W. Löb (4) durch stille elektrische Entladung, und außerdem ist es durch Anwendung der Wirkung von Uranacetat (5) sowie durch Radium (6) gelungen zu dem gleichen Resultate zu gelangen. Es ist sehr schwierig die Tragweite dieser Erfahrungen für den natürlichen photosynthetischen Prozeß in der Pflanze zu ermessen. Jedenfalls sind die beobachteten Wirkungen durch Ultraviolett essentiell verschieden von der natürlichen Photosynthese, da das Sonnenlicht keine der verwendeten ultravioletten Strahlen von Wellenlängen unter 300 $\mu\mu$ enthält (7). Es wäre allerdings zu erwägen, ob nicht Transformationen der Lichtstrahlen in elektrische Energie im Chlorophyllkorn in Betracht kommt und Putz (8) hat daraufhin eine besondere Assimilationstheorie aufzubauen gesucht. Doch fehlen diesbezüglich noch alle Anhaltspunkte, inwieweit solche Erwägungen eine tatsächliche Basis haben könnten. Elektrische Veränderungen in belichteten Blättern, welche durch rote Strahlen am stärksten angeregt werden, hat übrigens Waller (9) beschrieben. Leider sind diese Untersuchungen seither nicht wieder aufgenommen worden. Die von Maquenne (10) im Destillate von Blättern oft gemachten Befunde von Methylalkohol könnten dadurch ihre Erklärung finden, daß Formaldehyd nach der Cannizzaroschen Umlagerung Methylalkohol und Ameisensäure liefert.

Daß der im Assimilationsprozesse freiwerdende Sauerstoff einer leicht zersetzlichen peroxydartigen Verbindung entstammt, welche intermediär entsteht, ist gar nicht unwahrscheinlich, und es hat schon 1877 Erlenmeyer (11) daran gedacht, daß Wasser und CO_2 zunächst Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd liefern könnten. In neuerer Zeit hat besonders Bach (12) die Hypothese aufgestellt, daß die Kohlensäure zunächst Perkohlensäure, Wasser und Kohlenstoff liefere nach der Gleichung: $3\,H_2CO_3 = 2\,H_2CO_4 + H_2O + C$. Sodann würden $2\,H_2CO_4$ in $2\,CO_2 + 2\,H_2O_2$ zerfallen und das Hydroperoxyd Sauerstoff und Wasser liefern. H_2O und C aber müssen zusammen Formaldehyd geben. Bach stützte sich, wenn die Perkohlensäure auch nicht nachgewiesen worden ist, darauf, daß Kohlensäure bei Belichtung

1) Ehrenfeld, Ber. Chem. Ges., *38*, 4138 (1905). — 2) Berthelot u. Gaudechon, Journ. Pharm. Chim. (7), *2*, 5 (1910); Compt. rend., *150*, 1690 (1910). — 3) J. Stoklasa u. Zdobnicky, Monatsh. Chem., *32*, 53 (1911); Chem.-Ztg., *34*, 945 (1910); Biochem. Ztsch., *30*, 433 (1911); *41*, 333 (1912); *47*, 188 (1912). — 4) W. Löb, Ztsch. Elektrochem., *11*, 745 (1905); *12*, 282 (1906); Landw. Jahrb., *35*, 541 (1906); Chem.-Ztg., *34*, 1331 (1910); Biochem. Ztsch., *26*, 231 (1910); *31*, 358 (1911); *43*, 434 (1912). — 5) Usher u. Priestley, Proceed. Roy. Soc., B. *77*, 369 (1906); *78*, 318 (1906). — 6) Herchfinkel, Compt. rend., *149*, 395 (1909). — 7) Kluyver, Österr. bot. Ztsch., *63*, 49 (1913). — 8) H. Putz, Die Reduktion der Kohlensäure im pflanzlich. Organismus, Sep.-Abdr. aus d. Jahresber. d. kgl. Lyceums zu Passau (1885/86). — 9) Waller, Zentr. Physiol. (1900), p. 688; C. r. Soc. Biol., *52*, 1093 (1900). Vgl. auch Tompa, Beihefte bot. Zentr., *12*, 99 (1902). — 10) Maquenne, Compt. rend., *101*, 1067 (1886); Delépine, Ebenda, *123*, 120 (1896). — 11) Erlenmeyer, Ber. Chem. Ges., *10*, 634 (1877). — 12) A. Bach, Compt. rend., *116*, 1145 u. 1389 (1893); *119*, 1218 (1894); Chem. Zentr. (1898), *II*, 42. J. Cho, Ebenda (1896), *I*, 114. Bokorny, Ber. Botan. Ges., *7*, 275 (1889). Perkohlensäure: Riesenfeld u. Reinhold, Ber. Chem. Ges., *42*, 4377 (1909).

in Uranacetatlösung wirklich Formaldehyd liefert (1). Eine sichere Grundlage zu geben, sind jedoch diese interessanten Vorstellungen nicht in der Lage. Wenn wir der CO_2-Reduktion etwa das Schema zuteilen: $OH \cdot CO \cdot OH + H \cdot OH + H \cdot OH = H \cdot CO \cdot H + OH \cdot OH + OH \cdot OH = H \cdot COH + 2\,H_2O + O_2$ so haben wir damit natürlich nur eine grobe Annäherungsvorstellung ohne wirkliche Einsicht in den Vorgang gewonnen. Die Sauerstoffabspaltung aus dem Peroxyd könnte das Werk einer Katalase sein.

Seit den Versuchen von BUTLEROW, O. LOEW (2) und später E. FISCHER und PASSEMORE (3) wissen wir bestimmt, daß Formaldehyd in alkalischer Lösung leicht zu Zucker kondensiert wird. Allerdings hat man Glucose unter den Reaktionsprodukten nie auffinden können, sondern nur gärungsunfähigen Zucker, wie i-Fructose und i-Arabinoketose [EULER(4)]. Zunächst entsteht nachweislich Glykolaldehyd, welcher weiter kondensiert wird (5). Die Kondensation wurde aber auch durch ultraviolette Bestrahlung erreicht (PRIBRAM und FRANKE), nicht nur durch Alkali. Es ist möglich, daß die Kondensation des Aldehyds auch in den Chloroplasten eine durch das Licht bedingte Reaktion ist, doch wissen wir darüber noch nichts bestimmtes. STOKLASA (6) hat andererseits den Alkalien eine kondensierende Wirkung in der Zelle zuschreiben wollen und hat die günstige Wirkung von Kalidüngung durch eine direkte Wirkung auf den Assimilationsprozeß erklären wollen. Dafür besteht jedoch kein hinreichender Grund. Zu untersuchen wäre jedoch, ob die von TRÖNDLE (7) in belichteten assimilierenden Zellen beobachteten Änderungen der Permeabilität der Plasmahaut mit der Produktion irgendwelcher Stoffe im Assimilationsvorgange etwas zu tun hat.

Das durch Wasserabspaltung aus Ameisensäure entstehende Kohlenoxyd CO ist bisher stets als unbrauchbar für die Aktion des Chlorophyllapparates gefunden worden (8). Doch ist es fraglich, ob man nicht doch Bedingungen finden könnte, unter denen CO verarbeitet wird. Insbesondere wäre an Darbietung von Wasserstoff oder Beteiligung von Reduktionsprozessen noch zu denken, da $CO + H_2$ Formaldehyd geben würde.

Mit der ausführlichen Prüfung der Formaldehydhypothese ist jedoch die eingehende Untersuchung anderweitiger photochemischer Reaktionen, bei denen CO_2 eine Rolle spielt, zu verbinden, was gewiß in größerem Ausmaße geschehen sollte, als es bisher der Fall war. So ist bekannt, daß Kohlensäure von vielen organischen Verbindungen addiert wird, insbesondere von Aminosäuren (9), aber auch durch Alkohole, Oxysäuren und Zucker. Sodann gehen bekanntlich auch Phenole unter CO_2-Aufnahme in Carbonsäuren über (10). Wenigstens bei der Kohlensäurebindung in den Chloroplasten könnte eine oder die andere dieser Reaktionen irgendeine Bedeutung haben.

VAN 'T HOFF hat die Frage aufgeworfen, ob nicht in Anwesenheit von Zymase eine Kondensation von Äthylalkohol und Kohlensäure im Licht zu Zucker möglich wäre, was gleichfalls auf eine Kohlensäureanlagerung an eine zur weiteren Kondensation fähige Verbindung hinausgehen würde.

---

1) Vgl. auch USHER u. PRIESTLEY, Proceed. Roy. Soc., *77*, B, 369 (1906). — 2) BUTLEROW, Lieb. Ann., *120*, 295. O. LOEW, Journ. prakt. Chem., *23*, 321; *34*, 51 (1886); Ber. Chem. Ges., *20*, 141, 3039 (1887); *22*, 470 (1889); *38*, 1592 (1906); Pflüg. Arch., *128* (1909). — 3) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. Chem. Ges., *22*, 359 (1889). — 4) H. u. A. EULER, Ebenda, *39*, 39 u. 45 (1906). — 5) R. PRIBRAM u. A. FRANKE, Monatsh. Chem., *33*, 415 (1912). EULER, l. c. — 6) J. STOKLASA, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *15*, 711 (1912). — 7) A. TRÖNDLE, Ber. Botan. Ges., *27*, 71 (1909). — 8) Zuletzt von KRASCHENINNIKOFF, Rev. gén. Bot., *21*, 177 (1909). — 9) SIEGFRIED, Ztsch. physiol. Chem., *44*, 85; *46*, 401 (1905); *59*, 376 (1909). — 10) K. BRUNNER, Lieb. Ann., *351*, 313 (1907).

Doch ist die Chemie und Physiologie gegenwärtig noch völlig machtlos, um die zahlreichen Möglichkeiten bei der chemischen Verarbeitung der Kohlensäure im Chlorophyllapparate der Pflanzen einigermaßen zu ordnen und zu überblicken.

Mit weitreichenden allgemeinen Theorien, wie jene von JUL. FISCHER (1), der das Wesen des Vorganges in einer Überführung der Sonnenlichtenergie in Wärme sieht, ist natürlich ein wirklicher Fortschritt nicht angebahnt. Geradezu unvereinbar mit dem Geiste wahrer wissenschaftlicher Forschung ist es jedoch, wenn KASSOWITZ (2) den Prozeß der Photosynthese mit allgemeinen Betrachtungen über Assimilation und Dissimilation im lebenden Plasma zu erledigen trachtet.

Abschnitt 5: **Die Saccharide als Skelettsubstanzen des Pflanzenkörpers.**

Einundzwanzigstes Kapitel: **Das Zellhautgerüst der Pflanzen.**

§ 1.
Die Zellhaut der Bacterien.

Die methodischen Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Bacterienzellmembranen haben es mit sich gebracht, daß die meisten Punkte auf diesem Gebiete derzeit noch kontrovers sind. Sicher ist nur, daß die ältere Ansicht aufzugeben ist, wonach die Zellhäute der Bacterien stets aus derselben Cellulose bestehen, wie sie in den Membranen der höheren Pflanzen enthalten ist. So hatte MULDER (3) für die Kahmhaut der Essigbacterien („Essigmutter") Cellulose angegeben und nach NÄGELI und LOEW (4) sollte daraus durch Behandlung mit NaOH und HCl ein in Kupferoxydammoniak löslicher Stoff darstellbar sein, welcher bei der Hydrolyse Zucker liefert. NENCKI und SCHAFFER (5) berichteten über Cellulose aus Fäulnisbacterien, SURINGAR (6) über Cellulose aus Sarcina. Zuletzt hatte auch A. I. BROWN (7) die Membran von Bact. xylinum für reine Cellulose erklärt. Die Zellhäute dieser Bacterie färben sich jedoch mit Jod direkt blau, weshalb sie BEIJERINCK (8) mit dem Amyloid aus Samen verglichen hat. Nun konnte EMMERLING (9) bei einer wiederholten Untersuchung der Zellmembranen von Essigbacterien 2—3 % N in der Zellhautmasse konstatieren und fand, daß sie, in Salzsäure gelöst, bei anhaltendem Kochen salzsaures Glucosamin liefern, was auf die Gegenwart von Chitin hindeutet. In Kupferoxydammoniak sind die Membranen nach EMMERLING nicht löslich.

---

1) JUL. FISCHER, Ztsch. Elektrochem., *12*, 654 (1906). — 2) M. KASSOWITZ, Wiss. Ergebn. Internat. bot. Kongr. (Wien 1905), p. 216; Naturwiss. Rdsch., *20*, 417 (1905). — 3) MULDER, Lieb. Ann., *46*, 207 (1843). — 4) NÄGELI u. LOEW, Journ. prakt. Chem. (1878), p. 422. — 5) NENCKI u. SCHAFFER, Ebenda, *20*, 443. — 6) SURINGAR, Botan. Ztg. (1866). — 7) A. J. BROWN, Journ. Chem. Soc. (1886), *I*, 432; (1887), *I*, 643. — 8) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. II, *2*, 213 (1898). E. CHR. HANSEN, Mitteil. Carlsberg Labor., *II* (1879). A. MEYER, Ber. Botan. Ges. (1901), p. 428. — 9) EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *32*, 541 (1899).

Die Chitinfrage ist jedoch noch immer in Schwebe. Während genaue Arbeiter, wie WISSELINGH (1), berichteten, daß in keiner der untersuchten Bacterien Cellulose oder Chitin nachgewiesen werden konnte, und ARONSON (2) sich bei Diphtheriebacillen weder von der Anwesenheit von Cellulose noch von Chitin überzeugen konnte, liegen Angaben von IWANOFF (3) vor, wonach Chitin in Bacterien verbreitet vorkomme und für Tuberkelbacillen seitens HELBING und PANZER (4), wonach hier Chitin wahrscheinlich ist. Auch die Membran von Heubacillen soll bedeutende Mengen von Stickstoff einschließen und keine Cellulose enthalten (5). Nach den Mitteilungen von VIEHOEVER (6) besteht Hoffnung, daß sich die negativen Chitinbefunde durch WISSELINGH nnd WESTER (7) durch Modifikationen der angewendeten Methodik aus dem Wege schaffen lassen werden. Aufrecht bleiben jedoch die Widerlegungen der Angaben bezüglich Cellulose, die auch in neuerer Zeit wiederholt aufgetaucht sind (8). Eine Hemicellulose soll sich nach NISHIMURA (9) in einem Wasserbacillus zu 12,2 % der Trockensubstanz finden und solche sehr leicht hydrolysierbare Membransubstanzen sollen diesem Autor zufolge bei Bacterien weiter verbreitet sein, z. B. bei Prodigiosus und Tuberkelbacillus, wo sie wahrscheinlich mit dem später von PANZER angegebenen „Pektin“ identisch sein dürften.

Wenig sicheres ist ferner auch bezüglich der in den Gallertkapseln vieler Bacterien vorliegenden Schleimsubstanzen zu sagen, welche zum größten Teile den Membranstoffen zuzurechnen sind. Auf die Schwierigkeiten der Abgrenzung solcher Schleimbildungen von der Schleimgärung aus Rohrzucker wurde bereits an einer früheren Stelle hingewiesen. BEIJERINCK (10) ist geneigt alle diese Stoffe der Membransubstanzen zuzurechnen und er scheidet die ausschließlich auf Rohrzuckersubstrat gebildeten, übrigens sehr verschiedenartigen Schleimstoffe als Dextran und Levan von dem Cellulan, das auf den verschiedensten Zuckernährböden gebildet wird. SCHEIBLERS (11) Dextran war aus Leuconostoc mesenterioides als ein wasserlösliches rechtsdrehendes Kohlenhydrat der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ angegeben, welches bei der Hydrolyse Glucose liefert. Die Gelatinose aus Micrococcus gelatinosus war vielleicht mit Dextran identisch (12). Auch der von CRAMER (13) in den Schleimhüllen des Bac. viscosus sacchari gefundene Stoff war ähnlich beschaffen. Der Schleim des Streptococcus hollandicus könnte hingegen nach BEIJERINCK N-haltig sein und auch HAMM (14) ist geneigt, für die Stoffe aus Bacterienkapseln Eiweißnatur anzunehmen.

---

1) VAN WISSELINGH, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 656, 658 (1898). — 2) H. ARONSON, Arch. Kinderheilk., *30*, 52 (1894). — 3) IWANOFF, Hofmeisters Beitr., *1*, 524 (1902). — 4) HELBING, Ztsch. wiss. Mikrosk., *18*, 97 (1901). TH. PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *78*, 414 (1912). T. KOZNIEWSKI hingegen [Bull. Ac. Sci. Cracovie A (1912), p. 942] konnte Glucosamin aus Tuberkelbacillen nicht gewinnen. — 5) VANDEVELDE u. VINCENZI, Ebenda, *11*, 181 (1887). — 6) A. VIEHOEVER, Ber. Botan. Ges., *30*, 443 (1912). — 7) D. H. WESTER, Diss. (Bern 1909). — 8) Tuberkelbacillus: FREUND, Chem. Zentr. (1887), p. 248. HAMMERSCHLAG, Zentr. med. Wiss. (1891), Nr. 1. G. BAUDRAN, Compt. rend., *142*, 657 (1906). Diphtheriebacillus: DZIERZGOWSKI u. REKOWSKI, Arch. Sci. Biol. (1892), p. 167. Ferner: DREYFUSS, Ztsch. physiol. Chem., *18*, 358 (1894). HOFFMEISTER, Landw. Jahrb. (1888), p. 239. — 9) NISHIMURA, Arch. Hyg., *16*, 318 (1893); *21*, 52 (1894). — 10) BEIJERINCK, Fol. Microbiolog., *1*, 377 (1912). — 11) SCHEIBLER u. DURIN, Ztsch. physiol. Chem., *8*. — 12) BRÄUTIGAM, Kochs Jahresber. (1892), p. 68. — 13) CRAMER, Monatsh. Chem., *10*, 467. Auch GONNERMANN, Österr.-ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *36*, 877 (1908). — 14) A. HAMM, Zentr. Bakt. I, *43*, 287 (1907). EISENBERG, Ebenda, *47*, 415 (1908).

§ 2.

Die Zellmembranen der Pilze und Flechten.

I. Myxomyceten. DE BARY (1) berichtete seinerzeit, daß bei den Sporenmembranen und Capillitiumfasern meist keine Cellulosereaktion zu erhalten sei; nur in den innersten Schichten junger Sporangienwände von Trichia, Arcyria und Lycogala fanden WIEGAND und BARY positiven Ausfall der Cellulosereaktionen. WISSELINGH vermochte Cellulose bei Didymium squamulosum nachzuweisen, woselbst sie nach dem Verfahren von GILSON in Sphärriten zur Ausscheidung gebracht werden konnte. Bei Fuligo septica und Plasmodiophora Brassicae fand sich keine Cellulose vor, dagegen zeigten die Sporenhäute von Plasmodiophora deutlich Chitinreaktion nach der WISSELINGHschen Kalimethode. Dies hat WESTER bestätigt und hervorgehoben, daß dies der einzige sichere Fall von Chitin bei Myxomyceten ist. Man sieht, daß die Hauptmembranstoffe dieser eigentümlichen Pilzgruppe eigentlich noch unbekannt sind.

II. Sproßpilze. Soviel steht fest, daß der Zellmembran der Hefe sowohl die gewöhnliche Cellulose als Chitin fehlt und daß Kohlenhydrate die bei der Hydrolyse Glucose und Mannose bilden, an dem Aufbau der Zellwand wesentlich teilnehmen. Im übrigen bestehen zahlreiche Unsicherheiten. Die älteren Untersucher, wie PAYEN, SCHLOSSBERGER, PASTEUR, NÄGELI und LOEW (2), sprachen meist schlechthin von Cellulose oder Hefecellulose, weil die prozentische Zusammensetzung mit jener der gewöhnlichen Cellulose übereinstimmte, doch fiel schon einigen dieser Forscher das abweichende Verhalten der Hefezellmembran gegen die Jodreagentien und die Unlöslichkeit derselben in Kupferoxydammoniak auf. Der Gehalt trockener Hefe an Membranstoffen wird meist mit 15—25% angegeben. Nach DUCLAUX (3) sind in alter Hefe 5,9%, in jungen Zellen 15,1% des Trockengewichtes an Zellhautsubstanzen enthalten. Nachdem LIEBERMANN und BITTÓ angegeben hatten, daß man durch sukzessive Behandlung von Hefe mit Säure und Alkali ein Präparat erhalte, welches die Chlorzinkjodreaktion gibt (4), hat sich SALKOWSKI (5) mit der Frage der Hefecellulose befaßt. Durch diese Arbeit wurde gezeigt, daß mindestens drei verschiedene Zellhautstoffe der Hefe zu unterscheiden sind. Daß schleimige Kohlenhydrate bei der Extraktion der Hefe reichlich erhalten werden, wußte bereits NÄGELI, der allerdings annahm, daß durch andauerndes Kochen die gesamten Membranstoffe in einen „Pilzschleim" überzuführen seien. In neuerer Zeit hat HESSENLAND diesen schleimigen Stoff als „Hefegummi" beschrieben (6) und nachgewiesen, daß bei dessen Hydrolyse Mannose entsteht. SALKOWSKI und später OSHIMA (7) stellten nun bessere Präparate dieses Hefegummis dar und zeigten, daß es ein Mannodextran der Formel $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ darstellt und rechtsdrehend mit der speziellen Drehung $[\alpha]_D + 90,1$ ist. Die Formel ist nach EULER 30—40 mal größer zu nehmen, und es dürften die Mannoseanteile zu den Glucoseanteilen

1) DE BARY, Morpholog. d. Pilze (1866), p. 302. — 2) J. SCHLOSSBERGER, Lieb. Ann., *51*, 193 (1844). PASTEUR, Compt. rend., *48*, 640; Ann. de Chim. et Phys., *58*. NÄGELI, Lieb. Ann., *193*, 322; Journ. prakt. Chem., *17*, 403 (1878). SCHÜTZENBERGER u. DESTREM, Ber. Chem. Ges., *12*, 843 (1879). — 3) DUCLAUX, Traité de Microbiol., *3*, 140. — 4) LIEBERMANN u. BITTÓ, Zentr. Physiol., *7*, 857 (1894). — 5) E. SALKOWSKI, Arch. Physiol. (1890), p. 554; Ber. Chem. Ges., *27*, 497, 925 u. 3325 (1895). — 6) F. HESSENLAND, Ztsch. Rübenzuckerindustr. (1892), p. 671. — 7) OSHIMA, Ztsch. physiol. Chem., *36*, 42 (1902). Ferner: SALKOWSKI, Ebenda, *69*, 466 (1910); *73*, 316 (1911). H. EULER u. FODOR, Ebenda, *72*, 339 (1911). A. HARDEN u. YOUNG, Journ. Chem. Soc., *101*, 1928 (1912).

im Verhältnisse 4:3 oder 4:4 stehen. Bei der Gärung und Autolyse wird das Hefegummi nicht angegriffen. Es ist jedoch nicht ganz sicher, ob das ganze als Hefegummi isolierte Material aus der Zellhaut allein stammt. Durch Erhitzen der Hefe mit Wasser unter Druck gewann SALKOWSKI außer dem Hefegummi zwei andere Fraktionen, von denen die eine beim Erhitzen in Lösung geht und sich durch eine braunrote Jodreaktion auszeichnet. Er nannte diesen Stoff Erythrocellulose. Der sich mit Jod nicht färbende Rückstand wurde als Achroocellulose benannt. MEIGEN und SPRENG (**1**) haben bestätigt, daß man aus der mit Kali von dem Hefegummi möglichst befreiten Hefe durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure einen leichter hydrolysierbaren Teil und einen Rückstand erhält, und sie glauben, daß diese Fraktionen wesentlich mit SALKOWSKIS Substanzen zusammenfallen. Dem nach der Säurebehandlung in Lösung gehenden Anteil dürfte ein hemicelluloseartiger Membranbestandteil zugrunde liegen; die Substanz gibt mit Jod und Schwefelsäure Braunfärbung und sie liefert bei der Verzuckerung nur Dextrose, ist also als „Hefedextran" zu bezeichnen. SALKOWSKI hatte das seiner Erythrocellulose in der Membran zugrunde liegende Kohlenhydrat als „Membranin" benannt. Der nach Extraktion des Dextrans mit Kalilauge zurückbleibende Anteil stellt jedenfalls auch keinen nativen Zellhautstoff dar; er liefert bei der Hydrolyse gleiche Teile Glucose und Mannose.

Derivate der Galactose, sowie Pentosane und wohl auch Methylpentosane fehlen der Hefezellhaut gänzlich. Chitin wurde sowohl von TANRET (**2**) als von WISSELINGH vergeblich gesucht. Auf Grund des mikrochemischen Verhaltens wollte CASAGRANDI (**3**) die Substanz der Hefezellmembran für Pektose und MANGIN (**4**) für Callose erklären. TANRET benannte die Membransubstanz der Hefe als Fungose. Bemerkenswert sind die Befunde von WILL (**5**) an jungen Zellen von Willia anomala, Mycoderma und Anomalus-Hefe, daß hier starke Osmiumreaktion eintritt, die bei anderen Hefearten fehlt. Mit Alkohol läßt sich der wohl fettartige Stoff, welcher diese Reaktion verursacht, entfernen. Die Schleimhüllen von Torula und Willia besitzen manchmal eine zierliche stäbchenartige Struktur (**6**).

III. Höhere Pilze. Das erste sehr unreine Präparat von Zellhautsubstanzen aus Pilzen wurde von BRACONNOT (**7**) hergestellt, der es als „Fungin" bezeichnete. Später glaubte PAYEN (**8**) auf Grund seiner Elementaranalysen behaupten zu dürfen, daß die Pilze Cellulosemembranen besäßen und daß sich der durch BRACONNOT angegebene Stickstoffgehalt der Präparate durch Einfluß fremder Stoffe erklären lasse. Auch SCHLOSSBERGER und DOEPPING sprachen von Cellulose bei Pilzen, ebenso FROMBERG (**9**). FRÉMY (**10**) fand jedoch, daß Pilzzellmembranen in Kupferoxydammoniak unlöslich sind, weswegen er die Membransubstanz der Pilze als „Metacellulose" unterschied. DE BARY (**11**) schlug

---

1) W. MEIGEN und A. SPRENG, Ztsch. physiol. Chem., *55*, 48 (1908. Über Erythrocellulose auch G. DREYER, Ztsch. ges. Brauwes., *36*, 201 (1913), wo darauf hingewiesen wird, daß das „Hefegummi" bereits ein Spaltungsprodukt sein dürfte. **2**) TANRET, Bull. Soc. Chim. (1897), Nr. 20. — **3**) CASAGRANDI, Zentr. Bakt. II, *3*, 563 (1897). — **4**) MANGIN, Compt. rend., *107*, 816 (1893). — **5**) H. WILL, Ztsch. ges. Brauwes., *23*, 185 (1900). — **6**) H. ZIKES, Zentr. Bakt. II, *30*, 625 (1911). — **7**) BRACONNOT, Ann. de Chim., *79*, 265; *80*, 872 (1811). — **8**) PAYEN, Compt. rend., , 296 (1839); Mémoir. sur les developpements des végétaux (Paris 1842). — **9**) SCHLOSSBERGER u. DOEPPING, Lieb. Ann., *52*, 106 (1844). FROMBERG, Journ. prakt. Chem., *32*, 198 (1844). MULDER, Physiol. Chem. (1844). p. 203. KAISER, Diss. (Göttingen 1862). — **10**) FRÉMY, Jahresber. f. Chem. (1859), p. 529. — **11**) DE BARY, Morpholog. d. Pilze (1866), p. 7—9.

sodann vor, die fragliche Substanz wegen ihres Mangels der Cellulosereaktionen, die erst nach langer Einwirkung von Kali eintreten sollen, als Pilzcellulose von der gewöhnlichen Cellulose zu trennen.

Es sind jedoch die Zellhäute der Pilze in chemischer Hinsicht gewiß recht different. Schon frühzeitig fand man Fälle, in denen die Cellulosereaktionen ohne weiteres gelingen. So ist es bei manchen Phycomyceten, wie Pilobolus nach COEMANS (1), Peronospora und anderen Formen nach CASPARY (2), angeblich auch bei manchen Schimmelpilzen und nach HOFFMANNS alten Angaben (3) selbst an einzelnen Gewebestellen von Hutpilzen; in den letzteren Fällen ist allerdings Vorsicht in der Deutung am Platze. Es fiel ferner TULASNE (4) an den Zellen der Perithecien mancher Erysipheen, MOHL (5) an den gallertartigen Massen im Fruchtkörper von Septoria Ulmi auf, daß hier Bläuung durch einfache Jodlösung erfolgt. Andererseits wurde durch SCHACHT und DE BARY (6) Färbung und Härte des Fruchtkörper mancher Pilze, wie der Polyporeen, auf eine Art Verholzung zurückgeführt. Gelatinöse Konsistenz ist endlich gleichfalls keine seltene Erscheinung bei Pilzzellhäuten.

Die Menge von Membranstoffen in der Pilztrockensubstanz ist nach den vorliegenden Analysen von LOESECKE, SIEGEL, MARGEWICZ (7) und anderen Untersuchern wenigstens bei den Hymenomycetenfruchtkörpern eine relativ bedeutende. Nach MARGEWICZ beträgt der Zellstoffgehalt in Prozenten der Trockensubstanz bei:

	im Stiel	im Hut
Boletus scaber BULL.	42,35 %	20,56 %
„ edulis BULL.	40,41	22,54
Agaricus controversus PERS.	31,32	23,17
„ torminosus SCHAEFF.	35,26	28,93
„ piperatus PERS.	38,86	30,30
Cantharellus cibarius FR.	38,04	35,93
Boletus luteus L.	35,99	21,05
„ subtomentosus L.	41,23	28,29
Agaricus melleus VAHL	44,07	37,58
Boletus aurantiacus SCHAEFF.	30,56	26,85
Agaricus deliciosus L.	31,43	27,42
„ Russula SCHAEFF.	39,27	33,71

Nach MARSCHALL (8) beträgt der „Cellulosegehalt" des Mycels von Aspergillus niger 6,6 %, von Penicillium 6,0 %, von Rhizopus nigricans 2,5 % der Trockensubstanz.

Die Untersuchungen DE BARYS wieder aufnehmend, fand C. RICHTER (9), daß sich in der Regel bei Pilzmembranen nach langer Einwirkung von starkem Alkali der Eintritt einer Chlorzinkjodreaktion erzwingen läßt; er meinte deshalb, daß Pilze wirkliche Cellulose enthalten, die sich jedoch gewisser Beimengungen halber direkt nicht nachweisen läßt. TSCHIRCH (10), dem ungeklärten Stande der Frage Rechnung tragend,

---

1) COEMANS, Mém. Sav. Etrang. Acad. Bruxell., *30*. — 2) CASPARY, Monatsber. Berlin. Ak. (Mai 1855). — 3) H. HOFFMANN, Botan. Ztg. (1856), p. 158. — 4) TULASNE, Ann. Sci. Nat. (4), *6*, 318. — 5) MOHL, Botan. Ztg. (1854), p. 771. — 6) SCHACHT, Lehrb. d. Anat. u. Physiol., *1*, 35 (1856). — 7) O. SIEGEL, Wolffs Aschenanalysen, *2*, 110. MARGEWICZ, Just Jahresber. (1885), *I*, 85. — 8) MARSCHALL, Arch. Hyg., *28*, 16 (1897). — 9) C. RICHTER, Sitz.ber. Wien. Ak., *83*, I, 494 (1881). WILHELM, Zur Kenntnis d. Gatt. Aspergillus, Diss. (Straßburg 1877). 10) TSCHIRCH, Angewandte Pflanzenanat. (1889), p. 191.

schlug vor, den noch unbekannten neben Cellulose vorkommenden Membranbestandteil als „Mycin“ zu bezeichnen und verglich denselben mit Lignin, Suberin usw. Echte Verholzung konnte RICHTER bei Pilzen nirgends finden, hingegen beschreibt er die Gewebe von Daedalea quercina als verkorkt.

Einen bedeutenden Fortschritt brachten erst die Arbeiten von GILSON und WINTERSTEIN (1). GILSON, der unter HOPPE-SEYLERS Leitung arbeitete, stieß bei Versuchen, aus Pilzen Cellulose darzustellen, zunächst auf Mißerfolge, während es früher DREYFUSS angeblich gelungen war, Cellulose daraus zu gewinnen. Die Präparate, die WINTERSTEIN gleichzeitig darstellte, schlossen stets namhafte Mengen von Stickstoff ein und waren durch Säure nur schwer hydrolysierbar. Als Hydratationsprodukt ergab sich nur Glucose. GILSON gewann nun bei seinen weiteren Versuchen aus den Rohpräparaten von Pilzmembransubstanz durch Erhitzen mit Kali auf 180—190° ein Produkt, das sich wohl mit Jod + H_2SO_4 rötlichviolett färbte, im übrigen jedoch von Cellulose gänzlich verschieden war; es löste sich nicht in Kupferoxydammoniak und war in sehr verdünnter kalter HCl auflöslich; außerdem erwies es sich als N-haltig. Dieses „Mykosin“, wie GILSON seine Substanz anfangs nannte, war amorph, gab jedoch mit Säuren krystallisierbare Verbindungen. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$ machte ein Stickstoffderivat eines Kohlenhydrates wahrscheinlich. Endlich kamen GILSON und WINTERSTEIN gleichzeitig zu der Überzeugung, daß das fragliche Präparat mit einem schon längere Zeit bekannten Spaltungsprodukte des tierischen Chitins identisch sein müsse, dem Chitosan, und daß man auch aus dem Mykosin durch HCl-Behandlung salzsaures Glucosamin darstellen könne.

Zu dem diagnostisch wichtigen Nachweise von Glucosamin rührt man nach WINTERSTEIN die Pilzcellulose mit kalter konzentrierter HCl zu einem Brei an und erhitzt gelinde, bis man auf Wasserzusatz keine Fällung mehr erhält. Man dialysiert nun aus und dampft das Diffusat ein. Die mit Tierkohle zu reinigenden, aus Wasser umzukrystallisierenden Krystalle bestehen aus salzsaurem Glucosamin. Aus dem Rückstande, welcher nach Kochen des entfetteten Pilzpulvers mit verdünnter H_2SO_4 und NaOH verbleibt, gewinnt man bis 20% an Glucosaminchlorhydrat.

Auch die bei Behandlung des tierischen Chitins neben Chitosan entstehende Essigsäure wurde unter den Spaltungsprodukten der Pilzcellulose nachgewiesen. Damit war die Gegenwart eines mit dem Chitin höchstwahrscheinlich identischen Stoffes in den Pilzzellmembranen sichergestellt. Jedenfalls ist die Meinung von ILKEWITSCH (2), wonach Pilze nicht Chitin enthalten, sondern einen ähnlichen Stoff, der als Mycetin zu bezeichnen wäre, nicht begründet. Aus Hutpilzen ist Chitin wiederholt in größeren Mengen dargestellt worden, so von SCHOLL (3) aus Boletus edulis und von ZELLNER aus Amanita muscaria (4). Man erhält etwa 4% des trockenen Rohmateriales an ziemlich reinem Chitin.

---

1) GILSON, La Cellule, *9*, II (1893); *11*, 5 (1894); Bull. Soc. Chim. (1894); Ber. Chem. Ges., *28*, 821 (1895); Compt. rend., *120*, 1000 (1895). HOPPE-SEYLER, Ber. Chem. Ges., *27*, 3229 (1894); *28*, 82 (1895). E. WINTERSTEIN, Ber. Botan. Ges., *11*, 441 (1893); *13*, 65 (1895); Ztsch. physiol. Chem., *19*, 521 (1894); *21*, 134 (1895); Ber. Chem. Ges., *27*, 3113 (1894); *28*, 167 (1895). — 2) K. ILKEWITSCH, Bull. Ac. St. Pétersb. (1908), p. 571. — 3) E. SCHOLL, Monatsh. Chem., *29*, 1023 (1908). — 4) J. ZELLNER, Ebenda, *32*, 133 (1911). Coprinus: J. R. WEIR, Flora, *103*, 280 (1911).

Das Chitin der Arthropoden wurde 1823 von ODIER zuerst dargestellt und benannt. LASSAIGNE (1) wies seinen N-Gehalt nach. In neuerer Zeit lehrte LEDDERHOSE (2) die Darstellung von salzsaurem Glucosamin durch Kochen von Chitin mit HCl. Anfangs als Aminoderivat einer neuen Hexose, Chitose, betrachtet, stellte sich das Glucosamin in den Arbeiten von E. FISCHER und TIEMANN (3) als Traubenzuckerderivat heraus, und es ist das aus Glucose synthetisch gewonnene Glucosamin wirklich mit dem Stoff aus Chitin identisch. Durch sehr lange Behandlung mit verdünnter Säure verwandelt sich Chitin in ein in Wasser kolloidal lösliches Produkt (4). Energische Einwirkung von Ätzalkali führt, wie erwähnt, zu Chitosan und Abspaltung von Essigsäure, wie aus den Studien von ROUGET und von ARAKI hervorging (5). Die Eigenschaften des Chitosans ließen sich an der Untersuchung seiner gut krystallisierenden Salze, besonders des Sulfates, feststellen und es scheint sich um eine aus zwei Monoacetyldiglucosamin-Komplexen zusammengesetzte Substanz $C_{28}H_{50}N_4O_{19}$ zu handeln (6). Die Konstitution des Chitins selbst ist noch zweifelhaft. Doch ist die Ansicht von STÄDELER (7) von einem glucosidischen Aufbau des Chitins unrichtig, und es dürfte sich, wie SUNDWIK (8) bereits annahm, um ein reines Aminoderivat des Traubenzuckers handeln.

Die Ansicht, wonach Monoacetyldiglucosamin als Bauelement anzusehen sei (9), mußte aufgegeben werden und es ist auch SCHMIEDEBERGS (10) Ansicht, daß Acetessigsäurereste im Chitin anzunehmen seien, bereits widerlegt worden. Nach BRACH (11) kommen vielmehr im Chitin auf je 4 N-Atome 4 Acetylgruppen, wahrscheinlich in säureamidartiger Bindung am N zu denken. Beim Übergang in Chitosan würde die Hälfte der Acetylgruppen abgesprengt werden:

$$(C_{32}H_{54}N_4O_{21})x + 2(H_2O)x = (C_{28}H_{30}N_4O_{19})x + 2(CH_3 \cdot COOH)x$$

Für die Annahme von verschiedenen Chitinen im Sinne von KRAWKOW (12) fehlt jeder Anhaltspunkt.

Chitin ist sehr widerstandsfähig. Es ließ sich noch in Silurfossilien nachweisen (13). Mit Jodjodkali gibt es eine intensiv braunrote Färbung. Chlorzinkjod liefert sowohl mit Chitin eine Violettfärbung (14), als mit Chitosan eine rotviolette Reaktion, weswegen wohl öfters Verwechslungen mit Cellulose auf Grund mikrochemischer Reaktionen vorgekommen sind. Brom gibt mit Chitosan eine scharlachrote Färbung, die beim Erwärmen wie die Jodstärkereaktion verschwindet. Chitin gibt, wie Cellulose, eine

---

1) LASSAIGNE, Journ. prakt. Chem., *29*, 323 (1843). — 2) G. LEDDERHOSE, Ber. Chem. Ges., *9*, 1200 (1876); *13*, 821 (1880); Ztsch. physiol Chem., *2*, 213 (1878); *4*, 139 (1880). KRUKENBERG, Ztsch. Biolog., *22*, 480 (1887). — 3) E. FISCHER u. TIEMANN, Ber. Chem. Ges., *27*, 138 (1894). TIEMANN, Ebenda, *17*, 241 (1884). NEUBERG, Ebenda, *34*, 3840 (1901). FISCHER, Ebenda, *35*, 3789 u. 4009 (1902); *36*, 24 (1903). FISCHER u. ANDREAE, Ebenda, p. 2587. IRVINE u. HYND, Transact. Chem. Soc., *101*, 1128 (1912). Lävulinsäuredarstellung daraus: H. HAMBURGER, Biochem. Ztsch., *36*, 1 (1911). — 4) ALSBERG u. HEDBLOM, Journ. Biol. Chem., *6*, 483 (1909). — 5) ROUGET, Compt. rend., *48*, 792 (1859). ARAKI, Ztsch. physiol. Chem., *20*, 498 (1895). — 6) O. v. FÜRTH, Zentr. Physiol. (1905), p. 1024. v. FÜRTH u. RUSSO, Hofmeisters Beitr., *8*, 163 (1906). E. LÖWY, Biochem. Ztsch., *23*, 47 (1909). — 7) STÄDELER, Lieb. Ann., *111*, 21 (1859). — 8) SUNDWIK, Ztsch. physiol. Chem., *5*, 385 (1881). — 9) FRÄNKEL u. KELLY, Monatsh. Chem., *23*, 123 (1902). TH. R. OFFER, Biochem. Ztsch., *7*, 117 (1907). — 10) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., *28*, 42. — 11) H. BRACH, Biochem. Ztsch., *38*, 468 (1912). — 12) KRAWKOW, Ztsch. Biol., *29*, 117 (1893). — 13) O. ROSENHEIM, Proceed. Roy. Soc., *76*, B, 398 (1905). — 14) ZANDER, Pflüg. Arch., *66*, 545 (1897).

Nitroverbindung (1). Über die physikalischen Konstanten des Chitins sind die Angaben von SOLLAS und IRVINE zu vergleichen (2).

VAN WISSELINGH hat eine mikrochemische Methode zum Chitinnachweise angegeben, welche darauf beruht, daß sich chitinhaltige Zellmembranen nach Erhitzen mit Kalilauge im geschlossenen Röhrchen auf 180° und Auswaschen der Lauge mit 90%igem Alkohol, mit Jodjodkali und sehr verdünnter H_2SO_4 rotviolett färben, indem das Chitin in Chitosan übergeführt wurde. Mit Hilfe dieser Reaktion wurden durch WISSELINGH und WESTER (3) die Pilze erschöpfend bearbeitet und viele frühere auf Grund mikroskopischer Färbungsversuche aufgestellte Meinungen berichtigt. Nach diesen Untersuchungen besteht kein Zweifel, daß Chitin im Pflanzenreiche auf die Pilze und Bacterien beschränkt ist, bei den Pilzen aber das weitaus verbreitetste Zellwandmaterial bildet. Nur die Gruppen der Peronosporaceen und Saprolegniaceen haben nach WISSELINGH Cellulosemembranen, während die Mucorineen, Erysipheen, Aspergillus, die Pyrenomyceten und Discomyceten, sowie Ustilagineen und Uredineen, endlich auch die Hymenomyceten und Gasteromyceten regelmäßig Chitinmembranen ausbilden. Auch die Membranen von Synchytrium taraxaci und Empusa muscae sind chitinhaltig. Hingegen führen die stark quellbaren Zellhäute der Tremellineen und Dacryomyceten neben ein wenig Chitin einen noch unbekannten Stoff als Hauptbestandteil der Zellhaut. Geaster fornicatus enthält nach WISSELINGH im äußersten und innersten Peridium und im Capillitium eine Substanz, welche die Cellulosereaktion mit Jod und H_2SO_4 gibt, jedoch nicht wie Cellulose dem Erhitzen mit Glycerin auf 250° widersteht, das „Geasterin“. Unbekannt ist auch noch die Ursache der sogenannten Verkorkung bei Daedalea quercina. Mit diesen Feststellungen fallen namentlich die von MANGIN (4) auf die mikrochemischen Färbungen mit Rutheniumrot, Brillantblau usw. gegründeten Ansichten hinweg, wonach Callose, ein meist nur mikrochemisch erschlossener, sonst ganz problematischer Stoff, sowie pektinartige Wandsubstanzen bei Pilzen verbreitet seien. Zum Teil dürften der Callose sowohl, wie der von TANRET (5) als ein Hydratationsprodukt der Callose angesehenen Fongose, Hemicellulosen und Pentosane zugrunde liegen, die bei den Pilzen noch unzureichend erforscht sind. Die „Callose“ aus Bornetina Corium beschreibt MANGIN als unlöslich in Kupferoxydammoniak, zerstörbar durch Glycerin bei 300°; sie gibt keine Jodreaktion und liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker.

VOSWINKEL gelang es, in Cantharellus cibarius und anderen Hutpilzen ein Xylose lieferndes Gummi nachzuweisen. Daß Pentosane tatsächlich bei Pilzen häufig vorkommen, ist durch WICHERS und TOLLENS sichergestellt (6). Es lieferten an Pentosan: Polyporus pinicola 5,25 bis 5,71 %, Fomes fomentarius 3,34 %, Trametes odorata 2,52 %, Daedalea quercina 2,93 %, Xylaria polymorpha 1,21 %, Schizophyllum commune 3,01 %, Paxillus pannoides 2,61 %, Pholiota lucifera 3,27 %, Lenzites flaccida 6,73 %, Coniophora cerebella 4,1 %, Polyporus fulvus 2,9 %, pinicola 5,15 %, hirsutus 5,87 %, Ganoderma applanata 3,24 % und Poly-

---

1) v. FÜRTH u. SCHOLL, Hofmeisters Beitr., *10*, 188 (1907). — 2) SOLLAS, Proceed. Roy. Soc., *79*, B, 474 (1907). J. C. IRVINE, Journ. Chem. Soc., *95*, 564 (1909). — 3) H. WESTER, Diss. (Groningen 1909); Arch. Pharm., *247*, 282 (1909); Zoolog. Jahrb. Syst. Abt., *28*, 531 (1910); Ztsch. f. Botan., *2*, 510 (1910). Zur Mikrochemie des Chitins auch O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie p. 608 (Berlin 1913). — 4) L. MANGIN, Compt. rend., *117*, 816 (1893); *151*, 279 (1910); Bull. Soc. Bot., *38*, 1 (1893); *41*, 373 (1894); Journ. de Bot., *13*, 209 (1899). — 5) C. TANRET, Compt. rend., *151*, 447 (1910). — 6) WICHERS u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *58*, 238 (1910).

porus vaporarius 4,01 %. In Fomes und Xylaria war auch Methylpentosan nachweisbar, und der erstgenannte Pilz lieferte Mannose, aber nicht Galactose bei der Hydrolyse. In Schimmelpilzen haben Dox und Neidig (1) Pentosane nachgewiesen. Bulgaria inquinans gibt nach Ulander und Tollens (2) bei der Hydrolyse Traubenzucker, etwas Mannose und Galactose und dürfte ein licheninartiges Kohlenhydrat enthalten; Furfurol und Methylfurfurol wird auch hier bei der Destillation mit HCl erhalten. Iwanoff meint, daß alle von ihm untersuchten Schimmelpilze und Hutpilze stickstoffreie Substanzen neben Chitin in der Membran der Zellen enthalten. Aus den Untersuchungen von Winterstein (3) kennt man zwei dextranartige schleimige Kohlenhydrate. Das Paradextran aus Steinpilzen wurde durch Behandlung mit verdünnter H_2SO_4 dargestellt; es ist in verdünnter 5 %iger KOH löslich, in Kupferoxydammoniak unlöslich, gibt keine Jodreaktion und liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker. Die Formel ist $C_6H_{10}O_5$. Polyporus betulinus lieferte das ähnliche Paraisodextran, welches jedoch mit Jod + H_2SO_4 sich bläut. Tanrets Fongose und wohl auch ein Teil der als Callose beschriebenen Stoffe fallen mit Dextranen zusammen. Was es mit den direkt eine blaue Jodreaktion gebenden Zellwandstoffen der Pilze für eine Bewandtnis hat, ist noch unbekannt. Crié (4) hat die zugrundeliegende Substanz als Amylomycin bezeichnet. Erréra (5) wies auf die Möglichkeit hin, daß in den sich mit Jod bläuenden Ascis lichenin- und isolicheninartige Kohlenhydrate vorkommen dürften. Bekannt ist die Jodbläuung von den Ascusspitzen vieler Disco- und mancher Pyrenomyceten, wie Sordaria und Sphaeria, von den Hyphen des Dematium pullulans (6), den Sporenhäuten des Schizosaccharomyces octosporus und anderen Fällen. Das Mutterkorn soll nach Voswinkel (7) ein Mannan enthalten, welches möglicherweise einen Reservestoff der Sclerotien darstellt, und auch in Penicillium glaucum soll ein von Mannose abstammendes Kohlenhydrat vorkommen (8), das Mannin. Endlich sind nach Zopf (9) zu den Zellwandkohlenhydraten der Pilze noch eigentümliche Inhaltskörper der Conidien von Podosphaera zu rechnen, deren Substanz von ihm als Fibrosin beschrieben ist und die nach Foex (10) unter den Begriff der Callose fallen sollen. Ein positiver Ausfall der „Holzstoffreaktionen" an Pilzzellmembranen findet sich für einige Fälle von Harz (11) angegeben, und zwar für die Capillitiumfasern von einigen Bovisten und Elaphomyces. Schon früher hatte Niggl (12) angegeben, daß Rotfärbung mit Indol + HCl bei manchen Pilz- und Flechtenmembranen zu erzielen sei. Während Forssel (13) und auch Linsbauer (14) nur negative Befunde bei ihrer Nachuntersuchung zu verzeichnen hatten, gelang es Schellenberg (15) bei Penicillium, Cetraria und Cladonia positive Indolreaktion

1) Dox u. Neidig, Journ. Biol. Chem., *9*, 267 (1911). — 2) Ulander u. Tollens, Ber. Chem. Ges., *39*, 407 (1906). — 3) Winterstein, Ber. Chem. Ges., *26*, 3098 (1893); *28*, 774 (1895); Ztsch. physiol. Chem., *26*, 438 (1899). — 4) Crié, Compt. rend., *88*, 759, 985 (1879). de Seynes, Ebenda, p. 820 u. 1043. Rolland, Bull. Soc. Mycol., *3*, 134 (1887). — 5) L. Erréra, L'Epiplasme des Ascomycètes, p. 19 (Bruxelles 1882). — 6) Vgl. Smith, Zentr. Bakt. II, *15*, 793 (1906). — 7) A. Voswinkel, Pharm. Zentr.halle (1891), p. 505 u. 531. — 8) Zanotti, Chem. Zentr. (1899), *I*, 1209. — 9) W. Zopf, Ber. Botan. Ges., *5*, 275 (1887). — 10) E. Foex, Compt. rend., *155*, 661 (1912). — 11) C. O. Harz, Botan. Zentr., *24*, 271 (1885); *25*, 386 (1886). — 12) Niggl, Flora (1881), p. 545; Just Jahresber. (1881), *I*, 386, 414. Hier wird auch Phloroglucinreaktion von den Membranwarzen von Cosmariumarten angegeben. — 13) Forssell, Sitz.ber. Wien. Ak., *93*, I, 220 (1896). — 14) Linsbauer, Österr. bot. Ztsch. (1899), Nr. 9. — 15) Schellenberg, Jahrb. wiss. Botan., *29*, 249 (1896).

zu erzielen. Vielleicht handelt es sich nicht um konstante Befunde, oder um Infiltration mit phenolartigen Stoffen usw.

IV. Flechten. Die Membranen der Flechten scheinen im allgemeinen in ihrer Zusammensetzung von den Pilzzellhäuten erheblich abzuweichen, indem bei ihnen das Chitin stark zurücktritt, was angesichts des symbiontischen Charakters der Lichenen von Interesse ist. WISSELINGH und WESTER fanden nur in Peltigeraarten, Ramalina calycaris, Lecanora rubina, Solorina, Stereocaulon, Cladoniaarten viel Chitin, sonst wenig, ja in Cetraria islandica und nivalis gar keines. Auch ist der Chitingehalt nahestehender Arten oft bedeutend verschieden, und selbst die Hyphen bei Exemplaren derselben Art können nach WESTER sehr verschiedene Chitinmengen enthalten. Die Zellmembranen der Flechtenalgen besitzen nach ESCOMBE (1), WISSELINGH und WESTER fast stets Cellulosecharakter; nur bei Peltigera canina gelingt an den Algenzellen weder die Chitin- noch die Cellulosereaktion. Es gibt Flechtenzellmembranen, die, mit Wasser gekocht, zu Gallerte verquellen, wie es bekanntlich bei Cetraria islandica der Fall ist. BERZELIUS verglich den Stoff der Islandflechte mit Stärkekleister und nannte ihn Flechtenstärke, Moosstärke oder Lichenin (2). PAYEN (3) erkannte, daß das Lichenin ein Membranstoff ist. BERG (4) beobachtete, daß sich die Gallerte beim Stehen in zwei Kohlenhydrate scheidet, von denen dem unlöslichen der Namen Lichenin verblieb. Lichenin reagiert nicht mit Jod (5), ist nur in kochendem Wasser löslich, wirkt stark reduzierend und ist optisch inaktiv. Die meisten Autoren geben an, daß es bei der Hydrolyse nur Traubenzucker liefere (6), während ESCOMBE Lichenin für ein Galactan erklärt hatte. Nach Eindampfen des Filtrates vom Lichenin erhält man das ebenfalls der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ entsprechende Isolichenin, welches in kaltem Wasser löslich ist, eine blaue Jodreaktion gibt und rechtsdrehend ist. Lichenin und Isolichenin lassen sich nicht ineinander überführen. Die Ausbeute an Lichenin fand BERG 20%, an Isolichenin 11% des Flechtengewichtes. Nach HANSTEEN (7) beträgt bei Cetraria islandica der Gehalt an Rohfaser 4,6%, an N-freien Extraktstoffen 79,2%, bei Cetraria nivalis an Rohfaser 2,07% und an N-freien Extraktstoffen 90,2%. In Lecanora esculenta soll 10,75% Lichenin enthalten sein (8). Das von STÜDE (9) aus Evernia prunastri isolierte Evernin ist nach ULANDER und TOLLENS vom Lichenin sicher verschieden, da seine Lösung rechtsdrehend ist. Neben Glucose scheint es bei der Spaltung etwas Galactose zu ergeben. Im übrigen sind nach den Feststellungen von ULANDER und von K. MÜLLER (10), von Mannose und Galactose abstammende Hemicellulosen bei Flechten verbreitet und auch Pentosane sowie Methylpentosane dürften recht häufig vorkommen. Die Islandflechte enthält nach POULSON 3% Pentosan, neben 50% Lichenin. Wodurch die bei vielen Flechten in Apothecien, Ascis, Rinde und Mark des

---

1) F. ESCOMBE, Ztsch. physiol. Chem., *22*, 288 (1896). — 2) BERZELIUS, Schweigg. Journ., *7*, 317 (1813); Ann. de Chim., *90*, 277 (1814). GUÉRIN-VARRY, Ann. de Chim. et Phys. (2), *56*, 225 (1834). MULDER, Meyens Jahresber. (1838), p. 9. — 3) PAYEN, L'Institut (1837), p. 128 u. 145. — 4) TH. BERG, Jahresber. f. Chem. (1873), p. 849. — 5) ERRÉRA, Diss. (Brüssel 1882), p. 18. — 6) KLASON, Ber. Chem. Ges., *19*, 2541 (1886). BAUER, Arch. Pharm., *224*; Journ. prakt. Chem., *34*, 46 (1886). HÖNIG u. SCHUBERT, Monatsh. Chem., *8*, 452 (1887). G. NILSON, Chem. Zentr. (1893), *II*, 942. ULANDER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *39*, 401 (1906). POULSON, Festschr. f. Hammarsten (1906). — 7) HANSTEEN, Chem.-Ztg. (1906), p. 638. — 8) E. LACOUR, Just Jahresber. (1880), *I*, 463. — 9) STÜDE, Lieb. Ann., *131*, 241. Vgl. auch K. MÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 272 (1905). — 10) A. ULANDER, Diss. (Göttingen 1905). K. MÜLLER, l. c.

Thallus vorkommende blaue Reaktion mit Jodlösung (1) hervorgerufen wird, ist nicht bekannt. NÄGELI und SCHWENDENER (2) gaben an, daß sich dieser Stoff aus den Flechtenascis durch verdünnte HCl ausziehen läßt. Nach FÜISTING (3) sind in der Ascusmembran von Verrucaria zwei isomere Stoffe zugegen, von denen sich der eine mit Jod bläut, der andere aber rot färbt. Die Gonidienmembranen von Phylliscum sollen einen in heißem Wasser löslichen jodbläuenden Stoff enthalten. Die Gallertflechten scheinen nach WISSELINGH hinsichtlich des reaktionellen Verhaltens der Zellmembran nicht sehr von den anderen Flechten abzuweichen. Usnea, die nach MANGIN Cellulosemembranen haben sollte, führt eine Membransubstanz, die wohl eine rotviolette Reaktion mit Jod + H_2SO_4 zeigt, jedoch nicht der Einwirkung von Glycerin bei 300°, so wie die Cellulose, widersteht. Sie wurde besonders in den Hyphen des axilen Stranges der Thallusäste gefunden und von WISSELINGH als „Usnein" unterschieden. Die älteren Angaben über Holzstoffreaktionen bei Flechten haben sich nicht bestätigen lassen.

Ein bisher unbekanntes Kohlenhydrat scheint die cystolithenartigen Körper im Thallus von Physma dalmaticum zu formieren (4).

Die Zellhäute der Pilzhyphen sind nicht selten mit verschiedenen Stoffen infiltriert, die sich leicht ohne nachweisbare Strukturveränderungen der Membran entfernen lassen. HARZ sprach direkt von einer Umwandlung der Hyphenmembranen in Harz, doch ist diese Angabe mit Vorsicht aufzunehmen. Auch Färbungen der Membran durch bestimmte Stoffe kommen nicht selten vor, sowohl schichtenweise als in der ganzen Dicke der Zellhaut. So enthalten die Zellmembranen der Nectria cinnabarina das Nectriarot, welches nach BACHMANN (5) harzartiger Natur sein soll, jedoch nach seinen Löslichkeitsverhältnissen, der Lichtempfindlichkeit und der blauen Reaktion mit konzentrierter H_2SO_4 zu den carotinartigen Stoffen gehören wird. Die Natur der häufig vorkommenden braunen Pigmente ist noch unbekannt. Auch die Ursache der von NIGGL beobachteten „Ligninreaktionen" bei Fomes fomentarius und Trametes ist nicht erforscht. Auf die Oxalateinlagerungen in Pilzzellhäuten wird an anderer Stelle einzugehen sein.

§ 3.

Die Zellmembranen der Algen.

Die chemische Beschaffenheit der Zellhaut bei den Algen ist zum großen Teile noch unbekannt. Es scheinen bei den einzelnen Formenkreisen tiefgreifende stoffliche Differenzen vorzuliegen.

I. Die Zellhaut der Euglenaceen, die zuerst von KLEBS (6) untersucht worden ist, zeigt keine Cellulosereaktionen, sondern scheint sich den Proteinstoffen zu nähern. CL. HAMBURGER (7) fand darin zwei Substanzen, von denen die eine bei Euglena Ehrenbergii und viridis nach 24stündigem Liegen in Pepsin-HCl fast ganz schwindet. Bei anderen Arten gelingt die Verdauung nur schwierig und bei Phacus bleibt die Zellhaut nach KLEBS selbst nach tagelanger Pepsineinwirkung anscheinend

1) Vgl. DE BARY, Morpholog. d. Pilze (1866), p. 255, 281. — 2) NÄGELI u. SCHWENDENER, Das Mikroskop, 2. Aufl. (1877), p. 518. — 3) FÜISTING, Botan. Ztg. (1868), p. 661. — 4) E. SENFT, Sitz.ber. Wien. Ak., *116*, I, 429 (1907). — 5) BACHMANN, b. ZOPF, Die Pilze: Schenks Handb. d. Botan., *4*, 426. — 6) KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *1*, 239 (1883). — 7) CL. HAMBURGER, Sitz.ber. Ak. Heidelberg (1911), p. 1.

ungeändert. Auch Fäulnisbacterien greifen Euglenazellhäute durch ihre Enzyme an. Manchmal bleibt nach der Pepsinverdauung ein Rest zurück, der die ursprüngliche Hautstruktur erhalten zeigt. Vielleicht ist dieser Stoff mit den Hyalogenen niederer Tiere verwandt. Bei Euglena spirogyra ist Eisenoxydeinlagerung in die Membran nachgewiesen.

II. Cyanophyceen. Hier ist nicht viel sicheres über die Chemie der Zellmembranen bekannt. Vor allem ist das Vorkommen der Cellulose noch ganz unsicher. Nach Nägeli und Schwendener (1) lösen sich die Membranen mancher Formen nicht in Kupferoxydammoniak, ja die Hüllhäute von Gloeocapsa opaca und Gloeocystis vesiculosa quellen darin nicht einmal. Klebs (2) fand die Gallertscheide von Chroococcus mit Jodlösung nicht färbbar und stark quellend in Schwefelsäure oder Chlorzinkjod, während die Gallertscheiden von Sirosiphon ocellatus, Tolypothrix und Oscillaria in Chlorzinkjod nicht verquollen. Auch Gomont (3) konstatierte auf mikrochemischem Wege die Widerstandsfähigkeit der Zellmembran fädiger Cyanophyceen gegen Säuren, Kupferoxydammoniak und Jodreagentien. Auf Grund mikroskopischer Färbungsmethoden nahm Lemaire (4) an, daß die Gallerte von Gloeocapsa und Nostoc aus Pektinstoffen bestehe, hingegen die Scheide von Stigonema, Lyngbya und anderen Formen aus einem eigentümlichen Kohlenhydrat, Schizophycose genannt, zusammengesetzt sei, während die Gallertscheiden von Stylonema- und Tolypothrixarten Cellulose neben Schizophycose führten. Virieux (5) findet im Schleime der Cyanophyceen Callose, Schizophycose und pektinartige Stoffe. Das „Nostochin" von Strohecker (6) war ein in kochendem Wasser lösliches Kohlenhydrat aus dem Schleime von Nostoc commune. Namikawa (7) fand bei der Analyse der japanischen Nostoc Phylloderma auf 81,43 % Trockensubstanz 3,64 % „Rohfaser", 4,5 % Pentosane und 1,86 % Galactan.

Die Angaben von Hegler und von Kohl, wonach die Zellmembranen der meisten vegetativen Cyanophyceenzellen aus Chitin beständen (8) (nur die Heterocysten sollten nach Kohl Cellulosewände besitzen) hat sich durch die mikrochemischen Untersuchungen von Wisselingh und Wester nicht bestätigt.

III. Peridineen. Nach Bergh (9) gibt die zierlich aus Tafeln zusammengesetzte Haut der Peridineen, welche den Zelleib panzer- oder schalenartig umgibt, die Reaktionen pflanzlicher Cellulosemembranen. Auch die mächtigen hornartigen Fortsätze mancher Formen, wie Ceratium, verhalten sich ebenso. Mangin (10) fand die Peridineenmembranen in Kupferoxydammoniak löslich und gab an, daß sie neben Cellulose nur sehr wenig pektinartige Stoffe einschlössen.

IV. Diatomeen. Die chemische Natur der merkwürdigen doppelschaligen Kieselpanzerhaut dieser Algen ist noch nicht aufgeklärt. Die darin vorkommende Siliciumverbindung muß nicht direkt SiO_2 sein, sondern ist möglicherweise eine andere organische oder inorganische Verbindung (11).

---

1) Nägeli u. Schwendener, l. c. (1877), p. 524. — 2) Klebs, l. c., p. 391. — 3) Gomont, Bull. Soc. Bot., *35* (1888). — 4) A. Lemaire, Journ. de Bot., *15*, 302 (1901). — 5) J. Virieux, Compt. rend., *151*, 334 (1910). — 6) Strohecker, Österr. bot. Ztsch., *28*, 155 (1878). — 7) Namikawa, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 123 (1906). — 8) R. Hegler, Jahrb. wiss. Botan., *36*, 279 (1901). F. G. Kohl, Organis. u. Physiol. d. Cyanophyceenzelle (1903). — 9) Bergh, Morphol. Jahrb., *7* (1882). — 10) Mangin, Compt. rend. (13. Mai 1907), p. 1055. Struktur: Werner, Ber. Botan. Ges., *28*, 103 (1910). — 11) Vgl. Pfitzer, Schenks Handb. d. Botan., *2*, 410 (1882).

Nach dem Veraschen bleibt amorphe Kieselsäure als Skelett zurück. Behandelt man die Membran mit FH, so bleibt eine zarte Haut zurück, welche selbst nach Behandlung mit SCHULZES Macerationsgemisch, keine Cellulosereaktionen gibt. MANGIN (1) nimmt an, daß die Zellmembran der Diatomeen keine Cellulose, aber reichlich Pektin enthalte. Die Gallertbildungen der Diatomeen, welche als Stiele festsitzender Formen auftreten, wurden durch KLEBS studiert. Sie sind kieselsäurefrei und werden durch konzentrierte H_2SO_4 gelöst.

V. Grünalgen. Nach den mikrochemischen Merkmalen zu urteilen, scheint die Zellhaut der Chlorophyceen meist den allgemeinen Charakter von „Cellulosemembranen" zu haben, wie sie in den parenchymatischen Geweben von Phanerogamen auftreten. Doch ist über die bei der Hydrolyse auftretenden Zuckerarten noch sehr wenig bekannt. Da MÜLLER (2) aus Cladophora neben Glucose auch Xylose gewann und nach RÖHMANN in Ulva, nach KÖNIG und BETTELS in Enteromorpha compressa ein Rhamnose lieferndes Methylpentosan vorkommt (3), so dürften sich bei eingehenden Untersuchungen noch interessante Befunde herausstellen. Enteromorpha enthält nach KÖNIG in lufttrockenem Zustande 14,17 % Wasser, 7,37 % Pentosan, 16,52 % Methylpentosan und 5,3 % „Rohfaser". Die Zellwand von Closterium führt nach WISSELINGH (4) außer Cellulose Pektin und enthält Eisen in den äußeren Schichten abgelagert.

Über die Natur der Gallertscheiden verschiedener Algen hat KLEBS (5) ausführliche Studien angestellt. Die von KÜTZING als „Gelacin" bezeichnete Substanz der Gallertscheiden ist von der Zellhaut scharf unterschieden. Sie ist nicht quellbar in kalter Lauge oder Essigsäure, hingegen löslich in siedendem Wasser, Chlorzinkjod, Salzsäure und siedendem Eisessig. Die Gallerte besteht aus zwei Stoffen, einer indifferenten sehr schwach lichtbrechenden Grundsubstanz und einem in Form von Stäbchen eingelagerten dichteren Bestandteil (6), welcher Farbstoffe speichert. Kultur in Glucosepepton bedingt eine abweichende, viel dichtere Gallertbildung; die für N-Gehalt und leimartige Natur dieser Einlagerung oder „Verdickung" angeführten Gründe sind jedoch kaum entscheidend. Chlorzinkjod und $J + H_2SO_4$ lassen die Gallerte farblos, während sich die Zellhaut blau färbt. Kochendes Wasser und auch Chlorzinkjod lösen den Farbstoff speichernden Gallertbestandteil auf, während die Grundsubstanz zurückbleibt. Der erstgenannte Gallertstoff verbindet sich nach KLEBS mit Gerbsäure und mit Sublimat und ist von der bei Kultur in Glucosepepton auftretenden Substanz verschieden. KLEBS zeigte sodann, wie man künstliche Niederschläge (z. B. Berlinerblau) in der Gallerte von Zygnema einlagern kann, ohne das Leben der Zellen zu stören, und wie solche Gallerthüllen schließlich abgestoßen werden.

Auch die Zellwand selbst hat bei Zygnema nach KLEBS keine einheitliche Zusammensetzung. Kochen mit verdünnter HCl bringt einen Membranstoff in Lösung, der in normalen Zellhäuten Speicherung von Anilinfarb-

---

1) L. MANGIN, Compt. rend. (6. April 1908). — 2) K. MÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 265 (1905). — 3) J. KÖNIG u. BETTELS, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *10*, 457 (1905). RÖHMANN, Festschr. f. Salkowski (1904). — 4) C. VAN WISSELINGH, Ztsch. f. Botan., *4*, 337 (1912). — 5) KLEBS, l. c. (1886), p. 355. HANSGIRG, Botan. Zentr. (1888), Nr. 28. B. SCHRÖDER, Verhandl. Nat. Med. Ver. Heidelberg, *7*, 139 (1902). — 6) Vgl. auch F. BRAND, Ber. Botan. Ges., *24*, 64 (1906); *26*, 114 (1908).

stoffen verursacht. Vielleicht ist dies eine Hemicellulose. Der restierende Teil ist in Kupferoxydammoniak rasch löslich, färbt sich mit Kongorot und gibt die üblichen Cellulosereaktionen. Mesocarpus, Spirogyra, Chaetophora und Desmidiaceen zeigen nach KLEBS ganz analoge Verhältnisse.

Bemerkenswerte Abweichungen bieten die Zellmembranen der Siphoneen. Es hat CORRENS (1) gezeigt, daß nach Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf Caulerpen und folgendem Wasserzusatz, sich aus der Membransubstanz Sphärite bilden. Dieselben lösen sich in Kupferoxydammoniak und in Laugen, bläuen sich nicht in Jodlösungen und dürften einem Hauptbestandteil der Zellhaut entstammen. SCHACHT (2) gab an, daß bei Caulerpa nach Behandlung mit Ätzalkali Cellulosereaktion auftritt. Frische Caulerpa zeigt nach CORRENS nie Cellulosereaktion. NOLL (3) nahm zwei Membranstoffe an: einen durch H_2SO_4 extrahierbaren und sich mit Jodlösung bläuenden und einen rückbleibenden Bestandteil. MIRANDE (4) vermißte bei allen Caulerpaceen, Bryopsis, Derbesiaceen und Codiaceen Cellulose und schreibt diesen Algen Callose und Pektin zu. Cellulose-Pektinmembranen hat nach diesem Forscher nur Vaucheria.

VI. Phaeophyceen. VAN WISSELINGH hat gezeigt, daß die Zellwände von Fucus Cellulose enthalten und daß außerdem noch ein sich mit Jodkalium und 1 % H_2SO_4 blaufärbendes Kohlenhydrat zugegen ist, welches als „Fucin“ unterschieden worden ist. Das Fucin ist in der Mittellamelle lokalisiert. Rutheniumrot färbt die gesamte Wandsubstanz. Fucus ist sodann das klassische Objekt der Pentosan- und Methylpentosanforschung. Schon 1850 gelang es STENHOUSE (5) durch Behandlung von Fucus mit H_2SO_4 ein flüchtiges Produkt zu gewinnen, welches er als Fucusol beschrieb. MAQUENNE (6) erst hat 40 Jahre später nachgewiesen, daß das Fucusol ein Gemenge von viel Furfurol mit etwas Methylfurfurol darstellt. Wie MAQUENNE hervorhob, entsteht das letztere bei Behandlung von Methylpentosen und deren Kondensationsprodukten mit starken Mineralsäuren in gleicher Weise wie Furfurol aus Pentosen. Es gibt mit Alkohol und konzentrierter H_2SO_4 eine grüne Farbenreaktion. Seine Konstitution ist:

$$\begin{array}{ccccc} & CH & \text{——} & CH & \\ & \| & & \| & \\ CH_3 \cdot & C & \text{—O—} & C & \cdot COH. \end{array}$$

TOLLENS und GÜNTHER (7) haben zuerst nachgewiesen, daß man bei der Hydrolyse von Fucus wirklich eine Methylpentose erhält, welche der Rhamnose isomer ist, Fehlings Lösung reduziert und stark linksdrehend ist. Diese, als Fucose bezeichnete Menthylpentose liefert beim Kochen mit HCl Methylfurfurol. Ihr Osazon krystallisiert, schmilzt bei 159^0 und ist sehr leicht löslich. In den folgenden Arbeiten von TOLLENS und seinen Mitarbeitern (8) wurde die Konstitution der Fucose endgültig

---

1) CORRENS, Ber. Botan. Ges., *12*, 355 (1894). — 2) Zit. bei CORRENS, l. c., p. 358, Anm. — 3) F. NOLL, Abhandl. Senckenberg. Naturf. Ges., *15*, 142 (1887). — 4) R. MIRANDE, Compt. rend., *156*, 475 (1913). — 5) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., *74*, 278 (1850). — 6) MAQUENNE, Compt. rend., *109*, 571, 603 (1889). Vgl. BIELER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *22*, 3063. WIDSOE u. TOLLENS, Ebenda, *33*, 143 (1900). OSHIMA u. TOLLENS, Ebenda, *34*, 1425. — 7) GÜNTHER u. TOLLENS, Ebenda, *23*, 2585 (1890); Lieb. Ann., *271*, 86. — 8) MÜTHER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *37*, 298, 306 (1904). MAYER u. TOLLENS, Ebenda, *38*, 3021 (1905); *40*, 2434 (1907). TOLLENS u. RORIVE, Ebenda, *42*, 2009 (1909). VOTOČEK, Ebenda, *37*, 3859 (1904).

sichergestellt. Sie ist der optische Antipode der Rhodeose und hat den der l-Galactose entsprechenden Aufbau:

$$\begin{array}{cccccc} & OH & H & H & OH & \\ CH_3- & | & | & | & | & -COH. \\ & H & OH & OH & H & \end{array}$$

Fucosan sowie Pentosane müssen in Fucaceen, Laminariaceen und den verwandten Gruppen überall verbreitete Zellhautstoffe sein, da die Analysen von König und Bettels und von Suzuki (1) für die Trockensubstanz dieser Algen Pentosanzahlen zwischen 6—7 % und 1,5 bis 2,2 % an Methylpentosan aufweisen. Galactan scheint nie vorhanden zu sein, da Schleimsäure aus Braunalgen nicht dargestellt werden konnte. Der Laminariaschleim gibt nach einer Angabe von Bauer (2) bei der Hydrolyse Glucose. In der Cuticula von Ectocarpus soll nach Sauvageau Pektin enthalten sein (3).

Andere aus Laminaria dargestellte Kohlenhydrate gehören wohl dem Zellinhalte an und sind als dextrinartige Reservekohlenhydrate aufzufassen. Dies betrifft die von Schmiedeberg (4) beschriebenen beiden Stoffe, das Laminarin und die kolloide stark quellbare Laminarsäure, ferner das von Stanford (5) aus Laminaria dargestellte Algin oder die Algensäure, welche wesentlich mit der kolloiden Laminarsäure identisch gewesen sein dürfte und ihren geringen N-Gehalt Beimengungen verdanken dürfte. Wenigstens war die von Kreftling in neuerer Zeit gewonnene Tangsäure ein N-freies Präparat, das als Glucosederivat aufzufassen ist (6).

Die Zahlen der „Rohfaser" der Braunalgen sind in den Daten von Warington und König sehr verschieden hoch, betragen für Laminaria 9—12 % der lufttrockenen Substanz, steigen bei Cystoseira bis 17 %, bei Cystophyllum fusiforme bis über 26 % an.

VII. Florideen. Nach Wisselingh besteht das Gewebe von Sphaerococcus crispus aus dicken Cellulosewänden mit einer Intercellularsubstanz, welche durch Glycerin bei 300° zerstört wird. Rutheniumrot färbt alle Membranteile rot. Viele Florideen sind reich an Zellwandstoffen, die mit kochendem Wasser eine schleimige Masse bilden (7). Darauf beruht die Anwendung der Handelsprodukte, die als Carrageen aus Chondrus crispus und Gigartina mamillosa bereitet werden, ferner des von Gracilaria lichenoides stammenden Agar-Agar, endlich des aus Porphyra laciniata hergestellten japanischen Nahrungsmittels Nori. Carrageenschleim wird durch Kupferoxydammoniak nicht gelöst und gibt nur eine schwache Rötung mit Jod (8). Mit Salpetersäure eingedampft, liefert Carrageen reichlich Schleimsäure und die Ausbeute beträgt soviel, daß sie 20—28 % Galactosegehalt der Muttersubstanz entspricht (9). Neben Galactan sind im Carrageen, nach den Befunden von Sebor zu schließen,

---

1) J. König u. J. Bettels, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *10*, 457 (1905). Y. Suzuki, Transact. Sapporo Nat. Hist. Soc., *1* (1905/06). — 2) R. W. Bauer, Ber. Chem. Ges., *22*, 618 (1889). Vgl. auch Tunmann, Pharm. Zentr.halle, *48*, 241 (1907). — 3) Sauvageau, Compt. rend., *122*, 896 (1896). — 4) Schmiedeberg, Tagebl. d. Naturf. Vers. (1885), p. 231. — 5) Stanford, Chem. News, *47*, 254 (1883); Journ. Chem. Soc. (1886), p. 218. — 6) A. Kreftling, Just Jahresber. (1897), *II*, 76; Pharmacia, *6*, 151 (1910). Torup, Ebenda, p. 153. — 7) Quellungsvorgänge: Fr. Tobler, Ztsch. wiss. Mikrosk., *26*, 51 (1909). — 8) O. Tunmann, Apoth.-Ztg., *24*, 151 (1909). — 9) Haedicke, Bauer u. Tollens, Lieb. Ann., *238*, 302 (1887).

noch Derivate von Glucose und Fructose zugegen (1) und es fehlen ferner geringe Mengen von Pentosan und Methylpentosan nicht. Auch die Kohlenhydrate des Agar, die als Gelose bezeichnet wurden, schließen reichlich Galactan ein, so daß etwa $^1/_3$ des Agars aus Galactan bestehen dürfte (2). Agar gibt eine rotviolette Jodreaktion. Mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure und Oxalsäure. Aber auch das japanische Nori enthält nach TOLLENS und OSHIMA (3) viel Galactan, daneben ein Mannan und Fucosan. Daß Florideen regelmäßig viel Galactan enthalten, folgt auch aus den Analysen von KÖNIG und BETTELS. Der Cellulosegehalt dürfte nicht sehr groß sein.

§ 4.

Der Zellmembranen der Moose und Farne.

Die Mooszellmembranen enthalten nach den wenigen vorliegenden Untersuchungen wohl stets einen gewissen Anteil an Cellulose, doch ist dieselbe durch die gewöhnlich angewendeten Reagentien in der Regel nicht direkt nachzuweisen, sondern erst nach Kochen mit verdünnten Alkalien (4). Dabei geht aber ein erheblicher Teil der Zellwandsubstanz in Lösung und läßt sich durch Neutralisation als gallertartiger Niederschlag ausfällen. DRAGGENDORFF (5) und TREFFNER führten diese Substanz als „Metarabinsäure". In der Tat scheinen nach K. MÜLLER (6) Araban, Xylan, wohl auch Methylpentosan bei Moosen verbreitet vorzukommen und der gallertartige Membranstoff aus Sphagnum scheint speziell ein Xylan zu sein. Polytrichum enthält nur sehr wenig Pentosan.

In Bryaceen wies WINTERSTEIN (7) Mannan nach. Die Zellwände von Sphagnum geben mit MILLONschem Reagens eine lebhaft rote Reaktion, und es läßt sich der wirksame Körper, der einstweilen als „Sphagnol" beschrieben wurde und phenolartiger Natur ist, daraus mit verdünnter Lauge extrahieren. Die Substanz gibt eine rotbraune Eisenreaktion. Sie ist sehr reichlich in den Zellmembranen von Sphagnum, Fontinalis, Trichocolea und Hypnaceen enthalten, überhaupt bei Moosen von nassen Standorten verbreitet. Da sie ziemlich stark toxisch wirkt, so scheint es sich in biologischer Hinsicht um einen Schutzstoff zu handeln. Ferner sind bei Moosen eisenbläuende, aromatische Stoffe in den Zellmembranen sehr verbreitet, die ich als „Dicranumgerbsäure" zusammengefaßt habe. Auch diese Stoffe lassen sich durch verdünntes Alkali aus den Zellhäuten in Lösung bringen, sind in Wasser leicht löslich, wenig löslich in starkem Alkohol und fällen Leimlösung. Man kann durch schwaches Alkali Polytrichumblätter in lebendem Zustande braun färben, ohne daß die Zellen geschädigt werden, weil die erwähnte gerbstoffartige Substanz im alkalischen Medium leicht oxydabel ist (8).

---

1) J. SEBOR, Österr. Chem.-Ztg., *3*, 441 (1900); Botan. Zentr., *86*, 70 (1901). — 2) GREENISH, Ber. Chem. Ges., *14*, 2253 (1881); *15*, 2243 (1882); Arch. Pharm., *17*, 241, 321. MORIN, Compt. rend., *90*, 924 (1880). PORUMBARU, Ebenda, p. 1081. BAUER, Journ. prakt. Chem., *30*, 367 (1885). KÖNIG u. BETTELS, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *10*, 457 (1905). COOPER, CANTAB u. NUTTALL, Pharm. Journ. (4), *26*, 588 (1908). — 3) OSHIMA u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *34*, 1422 (1901). — 4) F. CZAPEK, Flora (1899), p. 361. — 5) DRAGGENDORFF, Analyse v. Pflanzen (1882), p. 88. TREFFNER, Just Jahresber. (1881), *I*, 157. — 6) K. MÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 286 (1905). Über Sphagnum auch IBELE, Ber. Botan. Ges., *31*, 74 (1913). — 7) E. WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *21*, 152 (1895). 8) K. v. SCHOENAU, Flora, *105*, 246 (1913). Lebermoose: GARJEANNE, Ebenda (1913), p. 370.

Dicranumgerbsäure findet sich charakteristischerweise besonders bei xerophytischen Moosen wie Grimmia, Barbula, Tortula, Orthotrichum, Dicranum, Leucobryum. Sie ist nicht so giftig wie Sphagnol.

Mooszellmembranen geben nach GJOKIC (1) regelmäßig eine rote Färbung mit Rutheniumsesquichlorür. Die Holzstoffreaktionen fallen stets negativ aus. Gänzlich unbekannt ist die chemische Natur der gelben und braunen Membranfarbstoffe, welche besonders die mechanischen Gewebe der Moose lebhaft tingieren.

Bei den Farnen hat GILSON (2) durch die Herstellung von Cellulosesphäriten aus der Lösung der Membranen in Kupferoxydammoniak die Gegenwart der gewöhnlichen Dextrosocellulose außer Zweifel gesetzt. Sodann scheinen nach den Untersuchungen von WINTERSTEIN und von MERKELBACH (3) Mannane bei den Pteridophyten verbreitet vorzukommen. Schwerer hydrolysierbare Galactane sind dem letztgenannten Autor zufolge gleichfalls verbreitet. Von Pentosanen konnte nur Araban gefunden werden, während Xylan auffallenderweise in keiner einzigen Farnpflanze zu konstatieren war. Methylpentosan wird von Lycopodium clavatum erwähnt. Die Pektinverbindungen in den Parenchymzellwänden von Equisetum wurden durch MANGIN (4) eingehend studiert. Bei Equisetum arvense bildet Calciumpektat im Parenchym der Stengelknoten kleine knopfartige, in die Intercellularräume vorstehende Erhebungen. Konkretionen von Calciumpektat als einfache oder verzweigte, gebogene Stäbchen fand MANGIN im Blattstielparenchym von Pteridium aquilinum und Blechnum brasiliense.

LINSBAUER (5) hat die Verbreitung der „Ligninreaktionen“ bei den Gefäßkryptogamen untersucht. Die gefärbten Sclerenchymzellwände der Farne geben meist deutliche Holzstoffreaktion, während bei Equisetum die Reaktion an den mechanischen Elementen ausbleibt. Die Tracheiden bei Isoetes geben die Phloroglucinreaktion nicht, jene von Salvinia nur schwach. Manche Farne zeigen die Ligninreaktion an Parenchymzellwänden, die Lycopodien sogar im Mesophyll. Sehr häufig tritt die Reaktion an den Epidermiszellwänden des Blattstieles ein, aber nicht an jenen der Lamina (6). Ligninreaktion erfolgt endlich an den Sporangienwänden. Über das mikrochemische Verhalten der gefärbten Schutzscheidenzellwände bei den Farnen finden sich bei RUMPF (7) Angaben.

PERRIN (8) behauptet, daß die Zellwände der Farnprothallien keine Cellulose enthalten, sondern nur Hemicellulosen, welche von der jungen Farnpflanze ausgenutzt werden.

§ 5.

Das Zellhautgerüst der Phanerogamen: Die Cellulose.

Die erste Entdeckung auf dem Gebiete der Zellhautchemie war die Beobachtung von BRACONNOT (9), daß bei der Einwirkung von kochender Schwefelsäure auf Holz und Leinwand Zucker entsteht (1819). GMELIN (10) fügte hinzu, daß bei der Säurebehandlung von Papier aus

1) GJOKIC, Österr. bot. Ztsch. (1895), Nr. 9. — 2) GILSON, La Cellule, *9*, 397 (1893). — 3) W. MERKELBACH, Diss. (Freiburg 1907). — 4) MANGIN, Journ. de Botan., *7*, 37 (1894). — 5) K. LINSBAUER, Österr. bot. Ztsch. (1899), Nr. 9. BURGERSTEIN, Sitz.ber. Wien. Ak., *70*, I, 9 (1874), Anm. — 6) LEMAIRE, Ann. Sci. Nat. (6), *15*. THOMAE, Jahrb. wiss. Botan., *17*, 99 (1886). — 7) G. RUMPF, Rhizodermis, Hypodermis u. Endodermis der Farnwurzel (Marburg 1904); Biblioth. botan., Nr. 62. — 8) G. PERRIN, Thèse (Paris 1908). — 9) H. BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys. (1819), p. 172; Schweigg. Journ., *27*, 328 (1819). — 10) GMELIN, Ebenda, *58*, 374, 377 (1830).

diesem ein gallertartiger Stoff entsteht, welcher sich mit Jodlösung blau färbt. Das Verdienst, die wissenschaftliche Begründung der physiologischen Chemie des Zellhautgerüstes der Pflanzen geschaffen zu haben, kommt jedoch PAYEN (1) zu. Dieser Forscher war in seinen seit 1834 fortlaufenden Arbeiten bestrebt, die Zellwände möglichst zahlreicher Pflanzenteile durch sukzessive Behandlung mit Säuren, Alkalien, Wasser, Alkohol, Äther möglichst rein zu gewinnen und die Präparate zu analysieren. Er kam zur Überzeugung, daß man schließlich immer eine mit Stärke isomere Substanz, $C_6H_{10}O_5$ erhält, welche er als Cellulose bezeichnete. 1838 beobachtete SCHLEIDEN (2) zuerst die Eigenschaft der Zellwände sich mit Jod und H_2SO_4 blau zu färben, wenngleich ihm anfangs die irrige Ansicht unterlief, daß hierbei Stärke entstehe und er meinte, daß Jod allein zu dieser Reaktion ausreiche. MOHL (3) fand die allgemeine Verbreitung der Jod + H_2SO_4-Reaktion bei Cellulosewänden, ebenso HARTING (4). Die Einführung des bekannten Chlorjodzinkreagens verdankt man SCHULZE in Rostock (5). Man erfuhr auch bald, daß viele Zellmembranen, wie Cuticula, Kork, Holz, diese Reaktion nicht geben, und PAYEN meinte, daß die Reaktion trotz nachgewiesener Gegenwart von Cellulose in solchen Zellmembranen deshalb unterbleibe, weil die Cellulose „verschieden aggregiert“ und von „inkrustierenden Substanzen“ durchdrungen sei. Die Folgezeit brachte einmal zahlreiche Analysen pflanzlicher Zellhäute (6), andererseits bemühte man sich, freilich mit geringem Erfolge, die „Inkrusten“ aus den Membranen darzustellen. Die von FRÉMY und TERREIL (7) eingeführten Namen „Paracellulose“, „Cutose“, „Vasculose“ blieben ziemlich inhaltsleere Begriffe. Der 1842 durch SCHLEIDEN (8) geäußerte Gedanke, daß es möglicherweise eine ganze Reihe von Cellulosen geben könnte, welche graduell verschieden sind und von denen nur wenige Glieder bekannt sind, wurde in neuerer Zeit in gewissem Sinne bestätigt, als man endlich dazu überging, die rein qualitativ-mikrochemische Methodik aufzugeben und die Zuckerarten näher zu studieren, welche bei der Hydrolyse der pflanzlichen Zellmembranen entstehen. Zunächst MUNTZ (9), sodann SCHULZE und STEIGER (10) zeigten, daß man nicht selten bei der Zellhauthydrolyse aus verschiedenem Pflanzenmaterial Galactose unter den Produkten beobachtet. 1886 fand sodann KOCH (11), daß das von THOMSEN (12) zuerst dargestellte Holzgummi bei der Hydrolyse eine neue Zuckerart, Xylose, liefert, welche ebenso wie die aus Pektin und Kirschgummi darstellbare Arabinose als fünfwertiger Zucker aufzufassen sei. Bald lehrte eine stattliche Reihe von Untersuchungen, größtenteils den Laboratorien von E. SCHULZE und von B. TOLLENS stammend, daß Galactane wie Pentosane weit

---

1) PAYEN, Ann. Sci. Nat. (2), *2*, 21 (1839); Ebenda (1840), p. 73; Mémoir. sur les developpements des végétaux (Paris 1842); Compt. rend., *10*, 941 (1840). J. MOLESCHOTT, Physiol. d. Stoffwechsels (Erlangen 1851), p. 101 ff. — 2) SCHLEIDEN, Pogg. Ann., *43*, 391 (1838). LIEBIG, Lieb. Ann., *42*, 298 u. 306 (1842). — 3) H. v. MOHL, Flora (1840); Vermischte Schrift. (1845), p. 335; Botan. Ztg. (1847), p. 497. — 4) HARTING, Berzelius Jahresber., *26*, 613 (1847). — 5) Vgl. RADLKOFER, Lieb. Ann., *94*, 332 (1855) — 6) v. BAUMHAUER, Journ. prakt. Chem., *32*, 204 (1844), Lieb. Ann., *48*, 356 (1843). FROMBERG, Ebenda, *48*, 353 (1843). MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 198. — 7) FRÉMY u. TERREIL, Journ. Pharm. et Chim., *7*, 241 (1868). Vgl. auch SCHLEIDEN, Grundzüge d. wiss. Bot., 4. Aufl., p. 121 (1861). — 8) SCHLEIDEN, Flora (1842), p. 237 — 9) MUNTZ, Compt. rend., *94*, 453 (1882); *102*, 624, 681 (1885). — 10) SCHULZE u. STEIGER, Ber. Chem. Ges., *20*, 290 (1887). — 11) F. KOCH, Ber. Chem. Ges., *20*, Ref. p. 145. TOLLENS, Lieb. Ann., *254*, 304; *260*, 289. — 12) THOMSEN, Journ. prakt. Chem., *19*, 146.

verbreitete Zellwandbestandteile darstellen müssen. Dazu kam noch 1889 die Entdeckung von REISS (1), daß eine weitere Hexose, anfangs Seminose genannt, bald aber von E. FISCHER mit der synthetischen Mannose identifiziert, häufig an dem Aufbau von Zellwänden Anteil hat. Genaue Untersuchungen von E. SCHULZE und dessen Schülern sowie anderer Forscher lehrten den Unterschied zwischen denjenigen Zellwandbestandteilen, welche in Reservestoffbehältern vorkommen und beim Keimen und Austreiben gelöst werden und denjenigen, welche nie verbraucht werden und als typische Gerüstsubstanzen aufzufassen sind, kennen. Die REISSsche Reservecellulose, das Mannan der Dattel, war einer der ersten Fälle, in denen der Reservestoffcharakter von Zellwandschichten gezeigt wurde. Weiter bewiesen die Arbeiten von SCHULZE und GILSON, daß die einzelnen Wandbestandteile bei der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure ungleich widerstandsfähig sind und man trennte die leicht hydrolysierbaren Zellhautstoffe, die schon bei Behandlung mit 3 % H_2SO_4 verzuckert werden, als „Hemicellulosen", von den Cellulosen oder schwer angreifbaren Membranstoffen ab. Zu den Hemicellulosen gehören sowohl die Reservecellulosen, Galactan und Mannan, als auch die den typischen Gerüstsubstanzen der Zellhaut zuzurechnenden Pentosane. Schwer angreifbar ist vor allem die vom Traubenzucker herzuleitende eigentliche Cellulose, der Hauptbestandteil der meisten Zellhäute bei den Phanerogamen, welcher sich vielleicht eine Mannosecellulose, möglicherweise noch eine Galactocellulose anreihen werden.

Die neueren Arbeiten bezüglich Kork, Holz, Cuticula, Schleimmembranen, Pektin- und Gummisubstanzen sind in den nachfolgenden Paragraphen namhaft gemacht. Hier wenden wir uns zunächst der Cellulose zu.

In Parenchymzellwänden, Baumwollhaaren und anderen derartigen Zellmembranen macht Cellulose über 90 % der Gesamtmasse aus. Sie ist, worauf GILSON (2) aufmerksam gemacht hat, vielleicht das einzige Wandkohlenhydrat, das bei der Hydrolyse ausschließlich Traubenzucker liefert. Cellulose fehlt im Tierreiche nicht ganz, denn wie zuerst von C. SCHMIDT (3) nachgewiesen wurde, besteht der Panzer der Tunicaten aus Cellulose, die mit der Pflanzencellulose vollkommen identisch ist (4).

Für die Kenntnis der Cellulose war in neuerer Zeit das von GILSON entdeckte Verfahren wertvoll, die Cellulose aus ihrer Lösung in Kupferoxydammoniak in Sphärokrystallen auszufällen und so von den anderen Wandkohlenhydraten abzutrennen. Auf diese Art kann man sowohl von Schnitten, als aus größeren Mengen gereinigten chemischen Materials die Cellulose durch langsame Abscheidung aus der Lösung rein darstellen (5). Das Kupferoxydammoniak wurde 1857 durch E. SCHWEIZER (6) als Lösungsmittel für pflanzliche Zellmembranen bekannt gegeben. Man erhält es durch Auflösen von Kupferoxyd in konzentriertem Ammoniak, wobei die Gegenwart von etwas Ammoniumsalz nötig ist (7), oder durch Lösen von metallischem Kupfer in NH_3 unter Durchleiten von Luft (8), oder auch beim Lösen

1) REISS, Diss. (Erlangen 1889); Ber. Chem. Ges., *22*, 609. — 2) GILSON, La Cellule, *9*, 397 (1893). — 3) C. SCHMIDT, Journ. prakt. Chem., *38*, 433 (1846). C. LOEWIG u. KOELLIKER, Compt. rend., *22*, 581 (1846). — 4) FRANCHIMONT, Ber. Chem. Ges., *12*, 1939 (1879). WINTERSTEIN, Ebenda, *26*, 362 (1893). ABDERHALDEN u. ZEMPLÉN, Ztsch. physiol. Chem., *72*, 58 (1911). — 5) Vgl. auch JOHNSON, Botan. Gaz., *20*, 16 (1895). Früher hatte GRIMAUX, Compt. rend., *98*, 1434 (1884), Cellulose als Kolloid durch Dialyse der Kupferoxydammoniaklösung gewonnen. Auch BÜTSCHLI, Fortgesetzte Untersuch. an Gerinnungsschäumen usw. (1894). — 6) E. SCHWEIZER, Journ. prakt. Chem., *76*, 109, 344 (1857). — 7) MAUMENÉ, Compt. rend., *95*, 223 (1882). — 8) ESCOMBE, Nature (1905), p. 170.

von $Cu(OH)_2$ in 20% Ammoniak. Man kann schließlich auch nach DE TONI (1) durch Auflösen einer Mischung von 5 Teilen feingepulverten $CuSO_4$ und 1 Teil Soda in konzentriertem Ammoniak ein wirksames SCHWEIZERsches Reagens herstellen. Vorbehandlung mit Lauge unterstützt die Schnelligkeit der Lösung der Zellmembranen wesentlich. Auch in einer ammoniakalischen Lösung von Kupfercarbonat ist Cellulose löslich (2). Diese Lösungen sind optisch aktiv (3) und enthalten Kupferalkalicellulose (4).

GILSON befreite nicht zu dünne Schnitte aus Betawurzeln mittels Eau de Javelle oder NaOH von den Zellinhaltsstoffen, wusch sie aus und ließ sie im verschlossenen Gefäße 5—12 Stunden in Kupferoxydammoniak stehen. Sodann kamen dieselben in mehrfach gewechseltes Ammoniak und wurden mit Wasser ausgewaschen. Bei Anwendung von 5% NH_3 erhielt er dendritische Gebilde. Größere Mengen krystallisierter Cellulose stellte GILSON aus pulverisiertem Mark von Kohlstengeln her. Dasselbe wurde sukzessive mit ½% NaOH, fünfstündigem Kochen mit 2% H_2SO_4, 14 Tage langem Liegen in 12 Teilen Salpetersäure von 1,15 D mit 0,8 Teilen $KClO_3$, einstündigem Liegen in verdünntem Ammoniak bei 60° behandelt und zwischen je zwei Operationen mit Wasser gewaschen. Zuletzt wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Nach Behandlung mit Kupferoxydammoniak und Ammon erhielt man dann vollständig krystallinische Massen. Aus der konzentrierten Kupferoxydammoniaklösung selbst scheiden sich nur kleine Sphärite aus. Dieselben kann man mit Kongorot, einem Cellulose leicht färbenden Farbstoff, tingieren (5). Das gleiche Verhalten ist von keinem anderen Kohlenhydrate der Zellwand bekannt. Ob aber nicht doch eine geringfügige Hydrolyse bei der Kupferoxydammoniakbehandlung unterläuft, ist nicht sicher.

Von verdünnten Mineralsäuren wird Cellulose bei gewöhnlichem Druck sehr wenig angegriffen, erhöhter Druck beschleunigt die Hydrolyse bedeutend, hat jedoch den Nachteil, daß ein erheblicher Teil des entstandenen Traubenzuckers weiter abgebaut wird (6). Am rationellsten ist es, die Cellulose zuerst mit kalter konzentrierter H_2SO_4 zu behandeln, in der sie sich glatt auflöst, dann auf 1—2% Säuregehalt zu verdünnen und auf 100—120° zu erhitzen (7). So erhält man die beste Ausbeute an Glucose, welche das einzige Abbauprodukt zuckerartiger Natur darstellt (8). Die Zwischenprodukte des Säureabbaues der Cellulose sind bisher nur zum Teil einer wissenschaftlichen Charakterisierung zugänglich. Wenig bekannt ist die Natur der unlöslichen Produkte, die bei gelinder Schwefelsäurewirkung zunächst entstehen und in der Praxis als „Pergament" (Amyloid) bezeichnet werden. Sodann entsteht eine in Wasser kolloidal lösliche Cellulose (9). Beide Produkte so wie EKSTRÖMS Acidcellulose geben mit Jod Blaufärbung (10) ohne Schwefelsäure. EULER beschrieb als „Cellulosedextrine" Produkte,

1) DE TONI, Botan. Zentr., *104*, 320 (1907). — 2) RIESENFELD u. TAURKE, Ber. Chem. Ges., *38*, 2798 (1905). — 3) LEVALLOIS, Compt. rend., *98*, 732 (1884); *99*, 1027. BÉCHAMP, Ebenda, p. 1122; *100*, 368, 279 (1885). — 4) NORMANN, Chem.-Ztg., *30*, 584 (1906). — 5) Vgl. CARANO, Ann. di Botan., *7*, 707 (1909). Mikrochemie: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, p. 545 (Berlin 1913). — 6) OST u. WILKENING, Chem.-Ztg., *34*, 461 (1910). FH: VILLE u. MESTREZAT, Compt. rend., *150*, 783 (1910). BrH: OECHSNER DE CONINCK, Bull. Ac. Roy. Belg. Cl. Sci. (1910), p. 587. Oxalsäure: KNECHT, Journ. Soc. Chem. Ind., *28*, 700 (1911). — 7) OST u. BRODTKORB, Chem.-Ztg., *35*, 1125 (1911). — 8) FLECHSIG, Ztsch. physiol. Chem., *7*, 523 (1883). GILSON, l. c. ERNEST, Ber. Chem. Ges., *39*, 1947 (1906). — 9) GUIGNET, Compt. rend., *108*, 1258 (1889). v. WEIMARN, Ztsch. Koll.Chem., *11*, 41 (1912). SCHWALBE u. SCHULZ, Ber. Chem. Ges., *43*, 913 (1910). — 10) Über direkte Jodbläuung „verkleisterter" Cellulose auch ARCICHOWSKIJ, Trav. Soc. Imp. Nat. Pétersb., *43*, 347 (1912).

die er durch 6stündige Behandlung mit 75% H_2SO_4 bei 30° erhalten hatte (1). Damit fällt wohl wesentlich auch die Hydrocellulose der Literatur zusammen, welche durch Jodbläuung und Reduktionsvermögen ausgezeichnet ist (2). Vielleicht entsprechen der Zusammensetzung der Cellulose zwei Hydrocellulosereste. Die Hydrocellulose von GIRARD (3) war in heißer Kalilauge und kochendem Essigsäureanhydrid löslich. Derartige gelinde Hydratationen erzielt man sodann auch durch Metallchloride im Vereine mit Salzsäure (4), und es ist die Hydrolyse je nach der Natur des Metalles mehr oder weniger weitgehend. Antimon, Quecksilber, Wismut und Zinn wirken am stärksten. Mit Wasser läßt sich die Cellulose wieder aus der Lösung fällen. Eine bekannte Anwendung von diesen Reaktionen wird in dem allgemein gebrauchten Chlorzinkjodreagens gemacht, das man auch einfach durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Jodjodkali und Zinkchlorid ersetzen kann (5).

Schon bei H_2SO_4-Behandlung allein erfolgt Veresterung unter Bildung von Sulfosäuren (6), und man kann bei der Behandlung von Cellulose mit konzentrierter H_2SO_4 und Säureanhydriden allgemein gleichzeitig hydrolytischen Abbau und Esterbildung beobachten. Alle entstehenden Ester sind Derivate von Hydrocellulosen, so die Acetylcellulose (7), die Acetosulfate (8), Benzoyl- und Phenolcellulose (9), Formylcellulose (10), Oxalsäureester (11) usw. Dies hat man auch bezüglich der praktisch-wichtigen Nitroderivate der Cellulose zu beachten, bei deren Gewinnung die Schwefelsäure die zur Nitrierung nötige Hydratationsstufe herstellt. Die Schießbaumwolle ist höchstens zum kleinen Teil eine Adsorptionsverbindung von Salpetersäure und Cellulose und zum größten Teile ein Gemisch von Tetra-, Penta- und Hexanitraten der Cellulose (12). Von Interesse ist der Befund von

1) H. EULER, Ztsch. angewandt. Chem., *25*, 280 (1912). — 2) SCHWALBE, Ber. Chem. Ges., *40*, 4523 (1907); Ztsch. angewandt. Chem., *22*, 155 (1909); *24*, 12 (1911). BÜTTNER u. NEUMANN, Ebenda, *21*, 2609 (1908); *22*, 585 (1909). OST u. WESTHOFF, Chem.-Ztg., *33*, 197 (1909). JENTGEN, Ztsch. angewandt. Chem., *23*, 1541 (1910); *24*, 11 (1911). CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc., *85*, 691 (1904). BRIGGS, Journ. Soc. Chem. Ind., *28*, 340 (1909). — 3) A. GIRARD, Ann. de Chim. et Phys. (5), *24*, 337 (1881); Ber. Chem. Ges., *9*, 65 (1876); *12*, 2085 (1879). — 4) H. G. DEMING, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1515 (1911). — 5) NOWOPOKROWSKY, Bull. Jard. Imp. St. Pétersb., *11*, 109 (1911); Beihefte bot. Zentr., *28*, I, 90 (1912). — 6) HÖNIG u. SCHUBERT, Monatsh. Chem., *7*, 455 (1886). — 7) CROSS u. BEVAN, Ber. Chem. Ges., *23*, Ref. 247 (1890). FRANCHIMONT, Compt. rend., *92*, 1053 (1881); Rec. trav. chim. Pays-Bas, *18*, 472 (1899). SKRAUP, Ber. Chem. Ges., *32*, 2413 (1899). CROSS u. BEVAN, Chem.-Ztg., *29*, 527 (1905). HAEUSSERMANN, Ebenda, p. 667. SKRAUP, Monatsh. Chem., *26*, 1415 (1905). SCHWALBE, Ztsch. angewandt. Chem., *23*, 433 (1910); *24*, 1256 (1911). OST u. KATAYAMA, Ebenda, *25*, 1467 (1912); Naturf. Ges. (1912), *II*, 1, 124. — 8) CROSS, BEVAN u. BRIGGS, Ber. Chem. Ges., *38*, 3531 (1905). — 9) CROSS u. BEVAN, Chem. News, *65*, 77 (1892); *67*, 236 (1893). HAUSER u. MUSCHNER, Ztsch. angewandt. Chem., *26*, 137 (1913). NASTJUKOW, Chem. Zentr. (1903), *I*, 139; (1908), *I*, 821. G. J. BRIGGS, Ztsch. angewandt. Chem., *20*, 255 (1913). — 10) WOODBRIDGE, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1067 (1909). BERL u. SMITH, Ber. Chem. Ges., *40*, 903 (1907). WORDEN, Journ. Soc. Chem. Ind., *31*, 1064 (1912). — 11) BRIGGS, Ebenda, *31*, 520 (1912). — 12) Lit. BUMCKE u. WOLFFENSTEIN, Ber. Chem. Ges., *32*, 2493 (1899). HAEUSSERMANN, Ebenda, *36*, 3956 (1903). WILL, Ebenda, *24*, 400 (1891). CROSS, BEVAN u. JENKS, Ebenda, *34*, 2496 (1901). LUNGE u. WEINTRAUB, Ztsch. angewandt. Chem. (1899), p. 441. LUNGE u. BEBIE, Ebenda, *14*, 483 (1901). A. MÜLLER, Ztsch. Koll. Chem., *2*, 173 (1907). HAEUSSERMANN, Chem. Zentr. (1908), *I*, 2024. RASSOW u. BONGRÉ, Ztsch. angewandt. Chem., *21*, 732 (1908). KULLGREN, Chem. Zentr. (1908), *I*, 2024. HAKE u. BELL, Journ. Soc. Chem. Ind., *28*, 457 (1909). MOSENTHAL, Ebenda, *30*, 782 (1911). JENTGEN, Ztsch. angewandt. Chem., *25*, 944 (1912). BERL u. SMITH, Ber. Chem. Ges., *41*, 1837 (1908). TASSART, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 1009 (1912). H. SCHWARZ, Ztsch. Koll.-Chem., *12*, 32 (1913). J. E. CRANE, Chem. Abstracts (1913) p. 2113.

BERL (1), daß man unter den stickstoffhaltigen Abbauprodukten nach der Alkaliverseifung der Nitrocellulose das Pentanitrat einer komplexen Kohlenhydratsäure, der Cellonsäure, erhält.

Die Acetolyse von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure war von besonderem theoretischen Interesse, weil SKRAUP (2) auf diesem Wege zuerst das Octacetylderivat einer neuen Biose erhielt, der Cellobiose oder Cellose, welche offenbar ein wichtiges Strukturelement im Cellulosemolekül ist. Dieses Disaccharid liefert bei der Oxydation mit Brom eine Bionsäure (3) und gibt ein schwerlösliches Osazon, muß also eine freie Aldehydgruppe enthalten. Bei der Hydrolyse entsteht nur d-Glucose. Es scheint nach BERTRAND (4) ein besonderes auf Cellose wirksames Enzym zu geben, welches in Mandeln, Gerste, Aspergillus niger gefunden wurde. Diese Cellase muß wohl auch im Verdauungssaft der Weinbergschnecke vorkommen, welcher Cellulose auflöst (5). Die Cellobiose dürfte nach E. FISCHER so wie Isomaltose und Gentiobiose, dem Typus der β-Glucosidoglucosen entsprechen. Ihre Konfiguration ist aber noch unbekannt. ZEMPLÉN (6) gelang es neuestens Produkte der partiellen Hydrolyse der Cellulose zu isolieren, die auch nach längerer Säureeinwirkung noch ungespaltene Cellobiosekomplexe enthalten.

Da in der vollständig acetylierten Cellulose auf je einen Hexosenrest konstant drei Acetylgruppen kommen, so hat A. GREEN (7) die Vermutung aufgestellt, daß in der Cellulose Gruppen von der Form

```
CHOH·CH———CHOH
|       >O       >O
CHOH·CH———CH2
```

als Strukturelemente anzunehmen seien.

Cellulose erleidet bei Behandlung mit kalter Kalilauge Veränderungen, die praktisch in der Mercerisierung der Baumwolle (JOHN MERCER, 1844) verwendet werden. Dabei dürfte ein Natriumcellulosat der Form $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ entstehen (8). Gewiß handelt es sich bereits um eine Spaltung des ursprünglichen Cellulosemoleküls. Diese Umwandlung in stark quellbare Massen erfolgt durch konzentrierte Ätzlaugen, auch durch alkoholische Laugen (9), jedoch nicht durch Ammoniak. SACHS (10) zeigte bereits, daß solche gequollene Zellmembranen sehr stark $Cu(OH)_2$ auflösen. CROSS und BEVAN (11) gaben an, daß man aus dieser gequollenen Cellulose durch mehrstündige Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ein in Wasser lösliches Cellulosederivat

1) E. BERL u. FODOR, Ztsch. f. Schieß- u. Sprengstoffwesen, *5* (1910). — 2) SKRAUP u. KÖNIG, Ber. Chem. Ges., *34*, 1115 (1901); Monatsh. Chem., *22*, 1011 (1902); *26*, 1415 (1905). FENTON, Proc. Chem. Soc., *17*, 166 (1901). KLEIN, Ztsch. angewandt. Chem., *25*, 1409 (1912). SCHLIEMANN, Lieb. Ann., *378*, 366 (1911). — 3) MAQUENNE u. GOODWIN, Bull. Soc. Chim. (3), *31*, 854 (1904). HARDT-STREMAYR, Monatsh. Chem., *28*, 63 (1907). — 4) BERTRAND u. HOLDERER, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 177 (1910). BERTRAND u. COMPTON, Ebenda, p. 995; Compt. rend., *151*, 402 u. 1076 (1910); *153*, 360 (1911); Ann. Inst. Pasteur, *24*, 180 u. 931 (1910). FISCHER u. ZEMPLÉN, Ber. Chem. Ges., *43*, 2538 (1910); Lieb. Ann., *365*, 1 (1909); *372*, 254 (1910). — 5) G. SEILLIÈRE, Soc. Biol., *61*, 204 (1906). — 6) G. ZÉMPLEN, Ztsch. physiolog. Chem., *85*, 180 (1913). — 7) A. GREEN, Ztsch. Farb.- u. Textilchem., *3*, 97 u. 309 (1904). GREEN u. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *22*, 136 (1906). CROSS u. BEVAN, Ztsch. Farb.chem., *3*, 197 (1904). OST, Ztsch. angewandt. Chem., *19*, 993 (1906). — 8) WICHELHAUS u. VIEWEG, Ber. Chem. Ges., *40*, 441, 3876 (1907); *41*, 3269 (1908). TIEHLE, Chem.-Ztg., *25*, 610 (1901). SCHWALBE u. ROBINOW, Ztsch. angewandt. Chem., *24*, 256 (1911). O. MILLER, Ber. Chem. Ges., *40*, 4903 (1907); *41*, 4297 (1908); *43*, 3430 (1910). BRIGGS, Chem.-Ztg., *34*, 455 (1910). — 9) MANGIN, Compt. rend., *113*, 1069 (1892). — 10) SACHS, Sitz.ber. Wien. Ak. (1859), p. 1. — 11) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Botan. Zentr., *63*, 60 (1895). OST, WESTHOFF u. GESSNER, Lieb. Ann., *382*, 340 (1911). Thiocyanate: DUBOSQ, Caoutchuc, *10*, 6895 (1912).

erhalte, die „Viscose", ein heute technisch verwendeter Artikel, welcher ein Xanthogenat der Alkalicellulose darstellt. Dieselben Forscher beschrieben nicht reduzierende „Hydratcellulosen", die durch mehrmonatliche Einwirkung von Alkali erhalten waren (1). In der Ätzalkalischmelze ist Cellulose, wie besonders HOPPE-SEYLER gezeigt hat (2), sehr beständig, und bleibt bis zu Temperaturen von 180° unverändert. Bei noch höheren Temperaturen entstehen aus Cellulose Huminstoffe, Protocatechusäure und Brenzcatechin. Mit Glycerin erhitzt bleibt Cellulose nach WISSELINGH bis zu 300° unzersetzt und sie kann hierdurch von verwandten Kohlenhydraten unterschieden werden. Bei der trockenen Destillation liefert Cellulose Formaldehyd, Furfurol, ω-Oxymethylfurfurol, Maltol, γ-Valerolacton (3).

Die Oxycellulosen, von denen schon VIGNON (4) eine durch Erhitzen von Cellulose mit Kaliumchlorat und HCl gewann, und die auch durch HNO_3-Behandlung entstehen (5), haben für uns hier weniger Bedeutung, ebenso die durch Ozon, Ammoniumpersulfat und andere Mittel dargestellten peroxydartigen Celluloseabkömmlinge (6). Inwieweit bei allen diesen Präparaten partielle Hydrolyse unterlaufen ist, bleibt noch zu prüfen.

Den hier vorgebrachten Daten wird zu entnehmen sein, daß über die Konstitution der Cellulose sich derzeit wenig Sicheres aussagen läßt. CROSS und BEVAN haben in einer langen Reihe von Arbeiten ihre Ansicht dahin geäußert, daß die Cellulose wegen ihres Überganges in ω-Oxymethylfurfurol oder bei der Behandlung mit Bromwasserstoff in das Bromid dieses Furolkörpers (7) eine Ketonkonstitution haben müsse, und nicht als Polyaldosenderivat aufzufassen sei. Außerdem sollte in Cellulose eine Furfuroidmethylenverbindung

$$C_5H_8O_3 \overset{O}{\diagup\diagdown} CH_2 \text{ (Ring: } C_5H_8O_3 \text{ und } CH_2 \text{ über zwei O verbunden)}$$

vorliegen (8). Dies ist alles unsicher und es scheint gegenwärtig die auf der Untersuchung der Acetylierungsprodukte begründete Meinung von GREEN (9) vorzuziehen zu sein, daß ein inneres Anhydrid des Traubenzuckers der Form

```
CHOH—CH—CHOH
 |       >O  >O
CHOH—CH—CH2
```

das Bauelement der Cellulose bilde. Als Maßstab des Abbaues kann man nach OST (10) die „Kupferzahl", d. h. die gebildete Menge der Kupferalkalicellulose verwenden.

---

1) CROSS u. BEVAN, Chem.-Ztg., *33*, 368 (1909). — 2) HOPPE-SEYLER, Ber. Chem. Ges., *4*, 15 (1870); Med.-chem. Untersuch. (1868), p. 587; Ztsch. physiol. Chem., *13*, 66 (1889). — 3) E. ERDMANN, Ber. Chem. Ges., *43*, 2391, 2398 (1910). KLASON, HEIDENSTAM u. NORLIN, Ztsch. angewandt. Chem., *22*, 1205 (1909). — 4) VIGNON, Compt. rend., *125*, 448 (1897). — 5) FABER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *32*, 2589 (1899). CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc., *43*, 22 (1883). BULL, Ebenda, *71*, 1090 (1897). NASTJUKOW, Ber. Chem. Ges., *33*, 2237 (1900); *34*, 719 (1901). MURUMOW, SACK u. TOLLENS, Ebenda, p. 1427. WOLFFENSTEIN u. BUMCKE, Ebenda, p. 2415; *32*, 2493 (1899). — 6) CROSS u. BEVAN, Ztsch. angewandt. Chem., *20*, 570 (1907). ZIMMERMANN, Ebenda, p. 1280. H. DITZ, Chem.-Ztg., *31*, 833 (1907). L. MEYER, Ebenda, p. 902. H. DITZ, Journ. prakt. Chem., *78*, 343 (1908). CUNNINGHAM u. DORÉE, Journ. Chem. Soc., *101*, 497 (1912). R. OERTEL, Ztsch. angewandt. Chem., *26*, 246 (1913). — 7) GOSTLING, Proc. Chem. Soc., *18*, 250 (1903). — 8) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. Chem. Ges., *26*, 2520 (1893); *29*, 1457 (1896); Journ. Chem. Soc. (1895) *1*, 433; Researches on Cellulose, *III* (London 1905—1910). — 9) A. GREEN, Ztsch. Farb.- u. Textilchem., *3*, 97, 309 (1904). — 10) H. OST, Ztsch. angewandt. Chem., *24*, 1892 (1911).

Die bekannten und schon erwähnten violetten Farbenreaktionen mit Jod und Schwefelsäure, Chlorzinkjodlösung, werden bei Cellulose auch in den Kombinationen von Jodjodkalium mit konzentrierter Phosphorsäure, Aluminiumchlorid und anderen wasserentziehenden Agentien erhalten (1). Über das Verhalten der Cellulose zu Anilinfarben hat besonders MANGIN Mitteilungen gemacht (2), welchen zufolge besonders Farbstoffe der Diazoreihe, wie Orseillin BB, Crocein u. a. in neutraler oder schwach saurer Lösung, sowie Farbstoffe der Benzidinreihe, wie Kongorot (3) in neutraler oder schwach alkalischer Lösung die Cellulose färben. Die Angabe von GILTAY, daß Hämatoxylin eine für Cellulose charakteristische Färbung hervorruft, ist bestritten worden, und es sollen vielmehr Pektinstoffe an dieser Färbung beteiligt sein (4).

Für die Lehre vom Wachstum der Zellmembran vermochte die Celluloseforschung bisher keine Fortschritte zu vermitteln. Verschiedene Eigenschaften, die an den mit Säure behandelten Zellmembranen auftreten, wie der Zerfall in Körnchen, WIESNERS „Dermatosomen" (5) oder das Auftreten von Spiralstrukturen (6) lassen irgendwelche bestimmte Schlüsse nicht zu.

Die Isolierungsmethoden und quantitativen Bestimmungsmethoden für Cellulose beruhen sämtlich auf der Erfahrung, daß Cellulose unter allen Membranstoffen die widerstandsfähigste Substanz ist, welche auch nach sehr eingreifenden Operationen praktisch vollständig zurückbleibt. Schon die Arbeiten von PAYEN bedienten sich dieses Prinzipes. Man extrahiert das Material mit Säuren und Alkalien, wendet Oxydationsmittel an, wie Eau de Javelle, LABARRAQUEsche Flüssigkeit (erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 15 Teilen Soda auf 70 Teile Wasser) (7), oder das von SCHULZE und HENNEBERG eingeführte Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat (8). Auch ist das Kochen mit saurem Calciumsulfit unter Druck ein technisch viel zur Cellulosebereitung verwendeter Prozeß.

Die in der Praxis gebräuchliche Bestimmung der „Rohfaser" in pflanzlichen Materialien läuft auf die Darstellung und Wägung unreiner Cellulosepräparate hinaus, welche besonders Pentosane als Beimengung zur Cellulose enthalten. Das gebräuchlichste der hierher gehörigen Verfahren ist das HENNEBERGsche oder Weender Verfahren (9). Man kocht ½ Stunde mit 1¼% Schwefelsäure, sodann mit 1¼% Natronlauge, wäscht mit heißem und kaltem Wasser, Alkohol und Äther aus, trocknet und wägt. Dieses Verfahren wird nach bestimmten Vereinbarungen in der Praxis ausgeführt, die man in KÖNIGS bekanntem Handbuche und a. a. O. ausführlich erläutert findet. Auch sind verschiedene Modifikationen empfohlen worden; DMOCHOWSKI und TOLLENS (10) behandeln die gewonnene Rohfaser noch mit

---

1) MANGIN, Bull. Soc. Bot., *35*, 421 (1888). — 2) MANGIN, Compt. rend., *111*, 120 (1890). — 3) Vgl. HEINRICHER, Ztsch. wiss. Mikrosk., *5*, 343 (1889). — 4) GILTAY, Arch. Néerland., *18* (1883). E. CARANO, Ann. di Bot., *6*, 161 (1907). — 5) J. WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *93*, I (1886); Elementarstruktur u. d. Wachstum d. leb. Subst. (1892); Botan. Ztg. (1892), p. 473. PFEFFER, Studien z. Energetik (1892). CORRENS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 590 (1894). Die Erscheinung der „Zerstäubung" oder Carbonisierung wurde zuerst beobachtet von MEYEN u. MITSCHERLICH, Wiegmanns Arch., *I*, 297 (1838). — 6) Vgl. ROSENTHALER, Ber. Pharm. Ges. (1910), p. 368. Auch A. HERZOG, Ztsch. Koll.Chem., *5*, 246 (1909). — 7) LABARRAQUE, Berzelius Jahresber., *8*, 153 (1829). — 8) F. SCHULZE, Chem. Zentr. (1857), p. 321. HENNEBERG, Lieb. Ann., *146*, 130. — 9) J. KÖNIG, Untersuch. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 4. Aufl. (Berlin 1911). TOLLENS, Landw. Versuchsstat., *39*, 401 (1891). HOLDEFLEISS, Landw. Jahrb., Suppl.-Bd. *VI*, 103 (1877). TOLLENS, Journ. f. Landw., *45*, 295 (1897). GRÉGOIRE u. CARPIAUX, Bull. Soc. Chim. Belg., *24*, 217 (1910). — 10) DMOCHOWSKI u. TOLLENS, Ebenda, *58*, 1 (1910).

Salpetersäure. Doch wird die Methode, je reiner die Cellulose wird, um so weniger quantitativ (1). H. MÜLLER (2) verwendete zur Zerstörung der Zellinhaltsstoffe und Isolierung der Cellulose Bromwasser. HOFFMEISTER (3) empfahl zur Hintanhaltung von Verlusten, bei Behandlung mit SCHULZEscher Mischung zunächst mit Äther zu extrahieren, dann mit HCl (auf 1 Teil Substanz 6 Teile Säure von 1,05 Dichte) zu übergießen, allmählich bis zur Sättigung chlorsaures Kali zuzusetzen und 24 Stunden stehen zu lassen. Nach einer späteren Vorschrift werden die Materialien in der Kälte durch verdünnte HCl und NH_3 erschöpft, sodann mit 5—6% NaOH behandelt. Der Rückstand wird mit Kupferoxydammoniak extrahiert und das Gelöste als Cellulose berechnet. Ungelöst bleibt „Lignin". Die höchste Ausbeute an reiner Cellulose liefert das Chlorierungsverfahren nach CROSS und BEVAN, nach RENKER (4) besonders, wenn man die Alkalibehandlung wegläßt. Nachdem das Rohmaterial mit Wasser und mit Alkohol-Benzol ausgekocht und getrocknet ist, werden 1—2 g des mit Wasser befeuchteten Materials im eisgekühlten Becherglase ½—1 Stunde mit gewaschenem Chlorgas behandelt. Wenn sich die verholzten Fasern gelb gefärbt haben, unterbricht man, übergießt mit wässeriger SO_2, filtriert, wäscht und kocht schließlich mit 2% Na_2SO_3 aus, wobei die gelben Chlorierungsprodukte mit roter und schließlich brauner Farbe in Lösung gehen. Dieser Prozeß wird nach Bedarf mehrmals wiederholt. Ein anderes von CROSS und BEVAN angegebenes Verfahren benutzt die Einwirkung von Salpetersäure. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salpetersäure nach ZEISEL und STRITAR (5) scheint etwas geringere Ausbeuten zu liefern. Auf der großen Widerstandsfähigkeit der Cellulose gegen schmelzendes Ätzkali beruht die von LANGE (6) beschriebene Methode, welcher von SIMON und LOHRISCH eine Kombination mit Wasserstoffperoxydbehandlung hinzugefügt worden ist (7). Jedoch sind diese Verfahren wegen der starken damit verbundenen Verluste gegenwärtig wieder aufgegeben worden. HÖNIG (8) schlug vor, die Unveränderlichkeit der Cellulose in siedendem Glycerin zur Bestimmung heranzuziehen. WISSELINGH (9) fand, daß bei Behandlung von Gewebsschnitten mit Glycerin bei 300° die Cellulosemembranen allein zurückbleiben; sie lösen sich sofort in Kupferoxydammoniak auf und geben die Jod-Schwefelsäurereaktion. So ließ sich die Cellulose in den Endospermzellwänden nach Zerstörung der Reservecellulose als ein feines Netzwerk nachweisen und man konnte zeigen, daß Baumwolle in Glycerin bei 300° nur geringe Veränderungen erleidet. GABRIEL (10) schlug vor, in einer Mischung von 33 Teilen Kali auf 1 Teil Glycerin auf 180° zu erhitzen. Doch haben alle diese Methoden Verluste an Cellulose oder liefern unreine Produkte (11).

---

1) Vgl. auch LOHRISCH, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 200 (1906); *69*, 143 (1910). SCHEUNERT u. LÖTSCH, Ebenda, *65*, 219 (1910). — 2) H. MÜLLER, Zentr. Agrik.-Chem., *11*, 273 (1877). COUNCLER, Chem.-Ztg. (1900), p. 368. — 3) W. HOFFMEISTER, Landw. Versuchsstat., *33*, 153 (1886); *39*, 461 (1891); *48*, 401 (1897); *55*, 115 (1901); Landw. Jahrb., *17*, 239 (1888); *18*, 767 (1889). — 4) CROSS u. BEVAN, Researches on Cellulose (1903). RENKER, Ztsch. angewandt. Chem., *23*, 193 (1910). ZEMPLÉN in Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *6*, 47 (1912). — 5) ZEISEL u. STRITAR, Ber. Chem. Ges., *35*, 1252 (1902). — 6) G. LANGE, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 283 (1889); Ztsch. angewandt. Chem. (1895), p. 561. — 7) A. SIMON u. H. LOHRISCH, Ztsch. physiol. Chem., *42* u. *47*, 200 (1906). PARKER, Journ. Physic. Chem., *17*, 219 (1913). — 8) HÖNIG, Chem.-Ztg. (1890), p. 868, 902. — 9) VAN WISSELINGH, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 629 (1898). — 10) GABRIEL, Ztsch. physiol. Chem., *16*, 270 (1891). — 11) TOLLENS u. SURINGAR, Ztsch. angewandt. Chem. (1896), p. 709.

Schließlich wurde noch von J. König und seinen Mitarbeitern (1) ein Verfahren ausgearbeitet, welches Aufschließen mit Glycerin-Schwefelsäure anwendet (20 g konzentrierte H_2SO_4 in 1 l Glycerin vom spezifischen Gewicht 1,23), wobei je 3 g lufttrockene Substanz mit 200 ccm dieser Mischung 1 Stunde bei 3 Atmosphären gedämpft werden. Das Material enthält nun auch bei pentosanreichen Pflanzenteilen keine Pentosane mehr und kann noch in drei Fraktionen geschieden werden. Einmal wird der Gewichtsverlust nach Behandlung mit 3% H_2O_2 und Ammoniak als Lignin in Rechnung gestellt, sodann die Gewichtsabnahme nach Auslaugen mit Kupferoxydammoniak als Cellulose ermittelt, und der Rest wurde als Cutin bestimmt. Das Verfahren hat manche Einwände erfahren (2) und dürfte weniger reine Resultate geben als die Säureverfahren, besonders das Chlorierungsverfahren.

Aus Raummangel muß von einer tabellarischen Wiedergabe der Analysenresultate bezüglich Rohfaserbestimmung in verschiedenen Pflanzenorganen hier abgesehen werden (vgl. die Übersicht in der 1. Aufl., Bd. I, S. 530 ff.), was um so leichter geschehen kann, nachdem ein großer Teil dieser Zahlen auf theoretischen Wert nicht Anspruch machen kann. Der geringste Gehalt an Rohfaser ergab sich bei Samennährgeweben, wo er weit unter 1% sinken kann und stets nur wenige Prozente der Trockensubstanz beträgt. Hingegen zeigen die Analysen von nicht entschälten Samen bis zu 50% der Trockensubstanz an Rohfaser, nachdem die Schale oft mächtig entwickelt ist. Bei Früchten werden je nach der histologischen Beschaffenheit natürlich sehr verschiedene Zahlen erhalten, und es steigt bei den trockenen Früchten selbst bei der Fruchtschale von Citrus der Rohfasergehalt bis über die Hälfte der Trockensubstanz. Blätter enthalten im jungen Zustande im ganzen oft kaum 10%, erwachsen aber 20 und mehr Prozente an Rohfaser. Das Mesophyll alter Blätter dürfte etwa dem Werte von jugendlichen Laubblättern entsprechen, während die Blattnerven erwachsener Blätter über 20% an Rohfaser enthalten pflegen. Die unterirdischen Speicherorgane sind, wie zu erwarten, arm an Rohfaser, und dies um so mehr, je massiger dieselben entwickelt sind. Auch hier sinkt der Rohfasergehalt auf wenige Prozente der Trockensubstanz herab, erreicht jedoch nicht ganz so niedrige Werte wie der Rohfasergehalt der Samennährgewebe. Rinden sind rohfaserreiche Organe, in denen der Gehalt bis zu 50—60% der Trockensubstanz hinaufgehen kann. Der Zuckerrohrstamm enthält über 28% an Rohfaser.

§ 6.

Hemicellulosen und Pentosane der Zellwand.

Es hat E. Schulze (3) zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die pflanzlichen Zellmembranen ganz allgemein außer der echten Cellulose, die erst nach langem Kochen mit Mineralsäuren hydrolysiert wird und dabei ausschließlich Traubenzucker liefert, noch andere wasserunlösliche

---

1) J. König, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel (1898), p. 3; *6*, 769 (1903). O. Kellner, Ebenda, *2*, 784 (1899). König, Ebenda, *12*, 385 (1906); Landw. Versuchsstat., *65*, 55 (1906). König u. Hühn, Ztsch. Farbenindustr., *10*, 297 (1912); *11*, 209 (1912). Fürstenberg, Diss. (Münster 1906). König, Ber. Chem. Ges., *39*, 3564 (1906); *41*, 46 (1908). — 2) Matthes u. Streitberger, Ber. Chem. Ges., *40*, 4195 (1907); *41*, 400 (1908). Cross u. Bevan, Ztsch. Farbenindustr., *11*, 197 (1912); Chem.-Ztg., *36*, 1222 (1912). — 3) E. Schulze, Ber. Chem. Ges., *24*, 2277 (1891); *22*, 1192 (1889); *23*, 2579 (1890); Chem.-Ztg., *19*, 1465 (1895); Landw. Jahrb., *21*, 72 (1892); *23*, 1 (1894); Ztsch. physiol. Chem., *16*, 387 (1892); *19*, 38 (1894); *61*, 307 (1909).

Kohlenhydrate enthalten, von denen ein großer Teil schon beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure leicht verzuckert wird und dabei nicht Traubenzucker, sondern in verschiedenen Verhältnissen Mannose, Galactose, Arabinose und Xylose liefert. Diese Stoffe wurden als Hemicellulosen zusammengefaßt, ohne Rücksicht auf ihre physiologische Rolle als Reservekohlenhydrate oder Stützsubstanzen. Dabei hat sich allerdings ergeben, daß die Hemicellulosen aus Samennährgewebe bloß Mannose, Galactose oder Arabinose geben, niemals aber Xylose, welche nur als Spaltungsprodukt der Kohlenhydrate aus den Samenschalen neben Galactose angetroffen wurde. Demnach scheint es, als ob Reservehemicellulosen und Skeletthemicellulosen zu unterscheiden wären. Erstere sind entweder Mannane, Galactane oder Arabane, die anderen immer nur Galactane und Xylane. Dabei ist es allerdings noch unbekannt, inwieweit Mischderivate zwischen den genannten Zuckern anzunehmen sind. Nach Extraktion der Hemicellulosen beibt als Hauptmasse die gewöhnliche Cellulose, ein Glucosederivat, zurück. Derselben ist aber in Samenschalen ein in 5%iger Natronlauge lösliches Kohlenhydrat beigemengt, welches bei der Hydrolyse Xylose liefert und wesentlich mit jenem Stoffe übereinstimmt, welcher weiter unten als „Holzgummi" unter den Bestandteilen des Holzes zu beschreiben ist. Die leichthydrolysierbaren Xylosederivate können als Hemixylane von dem Holzgummi unterschieden werden. Sodann ist in verschiedenen Samennährgeweben durch SCHULZE und GODET in dem Rückstande von der Hemicellulosenextraktion neben der echten Cellulose eine kleine Beimengung von einem Mannose liefernden, schwer hydrolysierbaren Kohlenhydrate angetroffen worden. Auch IWANOW (1) hat aus den Samen von Coelococcus und Phytelephas neben dem leichthydrolysierbaren Mannan noch eine schwer hydrolysierbare „Mannosecellulose" angetroffen. Von den Galactosederivaten hingegen kennt man bisher nur leichthydrolysierbare Hemicellulosen. An die genannten Hemicellulosen reihen sich noch verschiedene Methylpentosane an, die von Rhamnose und Fucose abstammend, sich in kleiner Menge anscheinend weit verbreitet finden und alle in die Gruppe der Hemicellulosen einzureihen sind. Es ist allerdings hinzuzufügen, daß diese Kohlenhydrate eigentlich nur von den Samen besser bekannt sind und von den Laubblättern, Stengeln, Rhizomen, mit Ausnahme verschiedener Angaben über Pentosane und Methylpentosane sehr spärliche Untersuchungen vorliegen. Deshalb ist es derzeit unmöglich über die Hemicellulosenfrage ein abschließendes Urteil zu gewinnen.

Wichtig ist es für die biochemische Beurteilung aller dieser angeführten Wandkohlenhydrate, ob dieselben als Gerüstsubstanzen oder Reservematerialien zu gelten haben. Darüber entscheiden in erster Linie Analysen von Keimungsstadien und anderen Entwicklungszuständen, die von verschiedenen Forschern angestellt worden sind. So geht bereits aus den Untersuchungen von E. SCHULZE (2) über die Keimung der Lupine hervor, daß das hier vorkommende Galactan wohl kaum etwas anderes als ein Reservestoff ist, der sich bei der Keimung vermindert. Während 1000 Stück geschälter Lupinensamen 21,8 g Glucose und 14 g Schleimsäure lieferten, erhielt man aus 2000 Cotyledonen zwei Wochen alter Keimlinge nur 2,03 g Glucose und 0,54 g Schleimsäure, aus dreiwöchentlichem Material aber nur 1,13 g Glucose und 0,55 g Schleim-

1) S. IWANOW, Journ. f. Landw., *56*, 217 (1908). — 2) E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *21*, 392 (1896).

säure. In einem zweiten Versuche ergaben 1000 geschälte Samen von Lupinus luteus 7,29 g Glucose und 3,34 g Schleimsäure, während 2000 Cotyledonen von zweiwöchentlichem Material 0,38 g Schleimsäure, von dreiwöchentlichen Keimlingen 0,88 g Glucose und 0,35 g Schleimsäure lieferten. Die Cellulosevermehrung belief sich in $2^1/_2$ Wochen auf 9,3 %. Die auf mikroskopische Untersuchungen basierten gegenteiligen Angaben von ELFERT (1) verdienen gegenüber diesen analytischen Daten keine Berücksichtigung.

Hingegen zählen die Pentosane und Methylpentosane nach den vorliegenden Erfahrungen zu jenen Hemicellulosen, die als Gerüstsubstanzen anzusehen sind. Nach MIYAKE (2) vermindert sich bei der Keimung von Phaseolus vulgaris und Glycine hispida der Gehalt an Pentosanen und Methylpentosanen erst nach völliger Erschöpfung des Kohlenhydratvorrates in merklicher Weise und da noch eher bei Methylpentosan als bei Pentosan. Auch BERNARDINI und GALLUCCIO (3) sahen, daß die Pentosane bei der Keimung im Lichte sich stark vermehren, bei der Dunkelkeimung hingegen nur wenig, geradeso wie Cellulose. Die Blätter junger Bohnenpflanzen zeigten in Versuchen von RAVENNA und seiner Mitarbeiter (4) hinsichtlich des Gehaltes an löslichen Pentosanen eine deutliche Abhängigkeit von der Assimilationstätigkeit und von der Darreichung von Zuckernahrung, so daß die Pentosane sich auf Kosten der einfachen Zucker bilden dürften. Nach CALABRESI (5) dürften sich in der jungen Pflanze Pentosane relativ reichlicher bilden als in älteren Entwicklungsstadien. Da es immerhin nicht ausgeschlossen ist, daß sich Araban und Hemixylan in physiologischer Hinsicht different verhalten, so wäre es angezeigt, bei künftigen Untersuchungen auf Vorhandensein von Xylose und Arabinose zu achten. Bei der Fruchtreife findet, wie SCHULZE und PFENNINGER (6) für Phaseolus sichergestellt haben, eine Vermehrung der Pentosane statt. Für je 100 Hülsen in drei Entwicklungsstadien ergaben sich Werte von 9,9, 15,7 und 31,5 g Pentosane.

Daß im Pflanzenreiche Kohlenhydrate vorkommen, die bei der Säurehydrolyse Galactose liefern, ging zuerst aus den Arbeiten von MUNTZ (7) (1882) hervor, welcher ein dextrinartiges Galactin aus Luzernensamen isolierte. Später gewannen SCHULZE und STEIGER (8) ihr Paragalactan aus den Samen von Lupinus luteus, und die Arbeiten von mehreren Schülern SCHULZEs wiesen das weitverbreitete Vorkommen von Galactose unter den Hydratationsprodukten der Zellmembranen nach. Ein gummiartiges Galactan aus der Zuckerrübe wurde durch LIPPMANN beschrieben (9). Es ist jedoch zu bedenken, daß zahlreiche Gummiarten und Pektinstoffe bei

---

1) ELFERT, Auflösung sekund. Zellmembranen; Bibl. botan. XXX (1894). — 2) K. MIYAKE, Journ. Coll. Agric., *4*, 327 (1912). — 3) L. BERNARDINI u. GALLUCCIO, Staz. sper. agrar. ital., *45*, 874 (1912). — 4) C. RAVENNA u. CERESER, Atti Accad. Linc. (5), *18*, II, 177 (1909). RAVENNA u. MONTANARI, Ebenda, *19*, II, 202 (1910). — 5) CALABRESI, Staz. sper. agrar. ital., *39*, 69 (1906). — 6) E. SCHULZE u. PFENNINGER, Ztsch. physiol. Chem., *68*, 93 (1910). — 7) A. MUNTZ, Compt. rend., *94*, 453 (1882); *102*, 624 (1886); Ann. de Chim. et Phys. (5), *26*, 121 (1882); (6), *10* (1887). — 8) E. STEIGER, Ber. Chem. Ges., *19*, 827 (1886); Ztsch. physiol. Chem., *11*, 373 (1887). SCHULZE u. STEIGER, Ber. Chem. Ges., *20*, 290 (1887). MAXWELL, Amer. Chem. Journ., *12*, 51. SCHULZE, STEIGER u. MAXWELL, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 227 (1890). SCHULZE u. STEIGER, Landw. Versuchsstat., *36*, 9 (1889); *41*, 207 (1892). MAXWELL, Ebenda, *36*, 15 (1889). Galactan aus Lupinus hirsutus: SCHULZE u. CASTORO, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 40 (1903). — 9) E. O. v. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *20*, 1001 (1887).

der Hydrolyse Galactose ergeben, so daß der Galactanbegriff ein recht schwankender ist. Auch wird voraussichtlich das Galactan aus Samenschalen eine andere physiologische Bedeutung haben, wie das Galactosederivat im Samennährgewebe, wie man überhaupt vermuten darf, daß es Reservegalactane und Galactane als Gerüstsubstanzen gibt. Auch das verschiedene Verhalten gegen Jodlösungen zeigt uns an, daß es eine Reihe verschiedener Galactane geben dürfte. Verdünnte Mineralsäuren hydrolysieren aber alle diese Stoffe etwa so leicht wie Stärke, und Glycerin auf 300° erhitzt, zerstört alle diese Stoffe. Ihre Menge erschließt man aus der in dem Verfahren von TOLLENS gebildeten Schleimsäure, wozu MIYAKE einige methodische Verbesserungen angegeben hat (**1**). Dafür, daß die Mannane stets zu den Reservehemicellulosen gehören und nicht zu den Gerüstsubstanzen, spricht das Fehlen derselben in Samenschalen. Gegen das von GILSON (**2**) dargestellte Paramannan, welches durch länger dauerndes Auskochen des Ausgangsmateriales mit 2% Schwefelsäure behandelt war, hat SCHULZE (**3**) wohl mit Recht eingewendet, daß es sich bereits um ein Spaltungsprodukt handeln dürfte. Dieses aus Kaffeesamen gewonnene Präparat wurde von der Cellulose mittels der Kupferoxydammoniakmethode getrennt. Das Mannan war in Kupferoxydammoniak löslich und wurde aus dem Filtrate von der Cellulosefällung durch langsame Fällung in Form kleiner zu vier vereinigter Sphärite erhalten. Es gab keine Chlorzinkreaktion und würde nach der Elementaranalyse der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechen. Die Hydrolyse gibt ausschließlich Mannose.

Eine approximative Bestimmung der Hemicellulosen nahm SCHULZE in der Weise vor, daß er die Menge der unlöslichen stickstoffreien Stoffe vor dem Behandeln mit den HOFFMEISTERschen Reagentien: 1,5% H_2SO_4, Salzsäure oder Eisessig bei 90°, und nach demselben bestimmte (**4**). Für eine Reihe von Samen ergaben sich folgende Zahlen:

	Samenkerne		Samenschalen
Pinus Cembra	2,50%		30,1 %
Helianthus annuus	—		30,2
Lupinus albus	—		35,6
Phaseolus vulgaris	—		40,0
Cucurbita Pepo	2,69		30,86
Ricinus communis	2,94		17,59
Amygdalus communis	2,51		40,83
Juglans regia	2,36	Steinkern	50,83
		Fruchtschale	34,28
Corylus avellana	4,11		34,68
Fagus silvatica	3,69		33,57
Lupinus luteus	10,48		—
Lupinus angustifolius	29,95		—

HOFFMEISTER (**5**) hatte schon vor längerer Zeit Angaben über Vermehrung und Bildung von Cellulose und Hemicellulosen während des Vegetationsvorganges von Klee und Gerste gemacht, bezüglich Stengel, Blättern und Wurzel. Im Stengel nimmt der Gehalt an Gesamtcellulose während der ganzen Dauer der Entwicklung zu, bei den Blättern wesentlich gegen den Abschluß der Entwicklung hin.

---

1) MIYAKE, Journ. Coll. Agric. Tokyo, *4*, 8 (1912). — **2**) GILSON, La Cellule, *11*, 19 (1895). — **3**) SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *19*, 38 (1894). — **4**) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., *23*, 1 (1894). SCHULZE u. GODET, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 307 (1909). — **5**) W. HOFFMEISTER, Landw. Jahrb., *18*, 767 (1889).

Das von LIPPMANN (1) in der Melasse nachgewiesene Lävulan, welches mit verdünnter H_2SO_4 nur Fructose gab, hat mit Hemicellulosen nichts zu tun. Man kennt Fructose liefernde Hemicellulosen nicht.

Der Anteil der Pentosane am Aufbau der Zellmembranen ist von großer Wichtigkeit. Obgleich sie überall, auch in Nährgeweben, vorkommen und bis zu einem gewissen Grade auch verbraucht werden mögen, so leuchtet ihre vorwiegende Bedeutung als Gerüstsubstanzen schon aus der Tatsache hervor, daß sie sich in Samen- und Fruchtschalen weit mehr anhäufen, als in den Nährgeweben. Nachdem SCHEIBLER (2) bereits 1873 die früher so genannte „Metapektinsäure" mit der Arabinsäure und die „Pektinose" mit Arabinose identifiziert hatte, war es TOLLENS, welcher durch den Nachweis, daß das Holzgummi ein Pentosenderivat ist, zeigte, daß Pentosane in Zellmembranen weit verbreitet sind. STEIGER und SCHULZE (3) wiesen später im Hydratationsgemische von Weizen- und Roggenkleie Arabinose nach, und nannten die hypothetische Muttersubstanz dieses Zuckers „Metaraban". Die neuere Literatur (4) hat die außerordentliche Verbreitung von Xylan und Araban in sclerosierten und weichen Geweben, Samenschalen, Holz bewiesen. Sodann hat sich ergeben, daß auch kleine Mengen von Methylpentosan sehr allgemein vorkommen und nach BORGHESANIS (5) Untersuchungen an Sojabohnen und Mais scheint da ein konstantes Mengenverhältnis zwischen Pentosan und Methylpentosan vorhanden zu sein.

Von den beschriebenen Vorkommnissen seien namhaft gemacht das allgemein verbreitete Vorkommen von Xylan in Holz und verholzten Bastfasern. In der Gerstenkleie, Biertrebern ist viel Xylan, nach LINTNER und DÜLL (6) Galactoxylan, und wenig Araban (7) enthalten. Xylan ist weiter nachgewiesen in Weizenstroh (8), Haferstroh (9), zu 25% in Maiskolben (10); Zuckerrohr enthält 22,33% Pentosan neben 55,94% Cellulose (11), hiervon etwa 20% Xylan. Das Mark von Juncus effusus enthält Araban, Xylan und Methylpentosan (12). Araban führt die Wurzel von Beta (13), Xylan ist in Cocosschalen (14), in Luffa (15), in Walnußschalen (16), in Hollunder- und Maismark (17) enthalten. CASTORO (18) fand Araban im Samen von Ruscus aculeatus und in den Samenschalen von Lupinus luteus und angustifolius neben Galactan; Xylan mit Galactan in der Schale der Samen von Pinus Cembra, und viele andere Fälle von diesen Vorkommnissen hat SCHULZE in der Folge beschrieben. Die Samenschale von Cucurbita führt Xylan und Galactan (19). Das Mark der japanischen Orange enthält 18,91% Galactan, 27,72% Pentosane, 32,51% Cellulose (20). Cacaosamen enthalten im Kern

---

1) LIPPMANN, Ber. Chem. Ges. (1881), p. 1509. — 2) C. SCHEIBLER, Ebenda, *1*, 58, 108 (1868); *6*, 612 (1873). — 3) STEIGER u. SCHULZE, Ebenda, *23*, 3110 (1890). — 4) Vgl. STOKLASA, Ztsch. Zuckerindustr. in Böhmen, *23*, 291 u. 387 (1899). GRÜNHUT, Ztsch. analyt. Chem. (1901), p. 542. — 5) BORGHESANI, Journ. f. Landw., *58*, 77 (1910). — 6) LINTNER u. DÜLL, Ztsch. angewandt. Chem. (1891), p. 538. — 7) TOLLENS, Lieb. Ann., *271*, 55 (1892). — 8) ALLEN u. TOLLENS, Ebenda, *260*, 289 (1890). — 9) BERTRAND, Compt. rend., *114*, 1492 (1892). — 10) JOHNSON, Jahresber. Agrik.chem. (1895), p. 197. — 11) PRINSEN-GEERLIGS, Chem. Zentr. (1906), *II*, 805. C. A. BROWNE jun., Journ. Amer. Chem. Soc., *26*, 1221 (1904). — 12) K. OSHIMA, Journ. Sapporo Agr. Coll., *2*, 87 (1906). — 13) ALLEN, l. c. STOKLASA, l. c. ULLIK, Chem. Zentr. (1894), *II*, 31. — 14) TROMP DE HAAS u. TOLLENS, Lieb. Ann., *286*, 303 (1895). — 15) TOLLENS, Ebenda, *271*, 60 (1892). SCHÖNE u. TOLLENS, Chem. Zentr. (1901), *I*, 1098. — 16) ZANOTTI, Ebenda (1899), *I*, 1209. — 17) BROWNE u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *35*, 1457 (1902). — 18) N. CASTORO, Ztsch. physiol. Chem., *49*, 96 (1906). — 19) CASTORO, Ebenda, *52*, 521 (1907). — 20) BAHADUR, Bull. Coll. Agric. Tokyo, *7*, 121 (1906).

1,53%, in der Schale 9,96% Pentosane (1). Samen von Glycine hispida 2,86 bis 3,86% Pentosane (2). WIDSOE und TOLLENS (3) fanden Pentosane im Samen von Linum, Fagopyrum und Calluna. WITTMANN (4) gab zahlreiche Daten über Pentosane in Obstfrüchten. Sonst ergab sich Xylan im Quittenschleim (5), im Schleim der Samen von Plantago Psyllium (6) und im Apfelpektin (7), Araban neben Galactan im Gummi von Acacia decurrens (8) und im Pfirsichgummi (9). Die „Prunose" von GARROS (10) als neue Pentose aus Pflaumengummipentosan beschrieben, ist nur Arabinose. YOSHIMURA (11) wies Araban nach im Schleime der jungen Schößlinge von Sterculia planifolia, im Schleim des Opuntiastammes, in Stengeln und Blättern der Vitis pentaphylla, Oenothera Jaquinii, Kadsura japonica. Araban ist auch zugegen nach WIDSOE und TOLLENS (3) im arabischen Gummi und neben Xylan und Fucosan im Traganth. Die letztgenannten Forscher fanden dann ferner Methylpentosan in den Blättern von Platanus und Tilia. Über Vorkommen von Methylpentosanen seien noch angeführt die Angaben von CHALMOT über Samenschalen, von VOTOCEK über Rübensamen, SOLLIED über Blätter und Rinden (12). Die Baumwolle ist nach SURINGAR und TOLLENS frei von Pentosanen (13).

Dementsprechend wird es nicht überraschen, daß SHOREY (14) Pentosane im Boden überall verbreitet fand, daselbst 1,3—28,53% des organischen Kohlenstoffes ausmachend.

Da die reinen Pentosane bisher nicht isolierbar waren, so muß es unentschieden bleiben, ob die von SCHULZE und CASTORO (15) aus Samen von Lupinus hirsutus dargestellte Hemicellulose, die bei der Hydrolyse 14,02% Araban und 53,34% Galactan lieferte, wirklich ein Mischkohlenhydrat war oder nur ein Gemenge von Araban und Galactan.

Über die besten Bedingungen für die Säurehydrolyse von pentosanhaltigem Material sind die Angaben von HAUERS und TOLLENS einzusehen (16).

Sehr wichtig für die Diagnose der Pentosen im Reaktionsgemisch ist die charakteristische Rotfärbung pentosanhaltiger Flüssigkeiten beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure nach TOLLENS. Versetzt man eine pentosanhaltige Lösung mit einer gesättigten Lösung von Phloroglucin in einer Mischung gleicher Teile Wasser mit salpetersäurefreier Salzsäure von der Dichte 1,19, so tritt beim Erwärmen eine dunkelkirschrote Färbung auf: WHEELER und TOLLENS (17). Xylose und Arabinose lassen sich aus ihrer alkoholischen Lösung durch heißgesättigtes Barythydrat fällen, während die Rhamnose keine durch Alkohol fällbare Bayumverbindung liefert (18). Die Methylpentosen weist ROSENTHALER (19) durch die Rotfärbung beim Erwärmen mit Salzsäure und Aceton nach. Pentosen geben auch mit Resor-

---

1) R. ADAN, Bull. Soc. Chim. Belg., *21*, 211 (1907). — 2) BORGHESANI, Staz. sper. ital., *40*, 118 (1907). — 3) WIDSOE u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *33*, 132 (1900). — 4) C. WITTMANN, Botan. Zentr., *87*, 373 (1901). — 5) GANS u. TOLLENS, Lieb. Ann., *249*, 245 (1888). SCHULZE u. TOLLENS, Ebenda, *271*, 60 (1890). — 6) BAUER, Ebenda, *248*, 140. — 7) BAUER, Landw. Versuchsstat., *38*, 191 (1893). 8) STONE, Ber. Chem. Ges., *28*, Ref. 1006 (1895). — 9) STONE, Ebenda, *23*, 2576 (1890). — 10) GARROS, Chem. Zentr. (1894), *II*, 317. — 11) YOSHIMURA, Coll. Agric. Tokyo, *2*, 207 (1895). — 12) CHALMOT, Ber. Chem. Ges., *26*, Ref. p. 791 (1893). SOLLIED, Chem.-Ztg., *25*, 1138 (1901). — 13) SURINGAR u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *44*, 355 (1896). — 14) E. C. SHOREY u. LATHROP, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 1680 (1910). — 15) SCHULZE u. CASTORO, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 40 (1902). — 16) HAUERS u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *36*, 3306 (1903). — 17) WHEELER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *254*, 331. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *29*, 1202 (1896). PINOFF, Ebenda, *38*, 766 (1905). — 18) SULEIMAN BEY, Ztsch. klin. Med., *39*, 305 (1900). — 19) ROSENTHALER, Ztsch. analyt. Chem., *48*, 165 (1909).

cin oder Pyrogallol und HCl eine Farbenreaktion. Über die Trennung der Phloroglucide durch Lösen in Alkohol am Rückflußkühler sind die Angaben von ISHIDA und TOLLENS (**1**) zu vergleichen.

Zur Erkennung der Arabinose kann das im Gegensatze zu den meisten anderen Hydrazonen in Wasser wenig lösliche Arabinose-p-Bromphenylhydrazon dienen (**2**). Zur Abtrennung von Arabinose und Galactose eignet sich auch das Arabinose-Benzhydrazid (**3**). Für den Nachweis der Xylose dient die Reaktion von BERTRAND (**4**); 0,2 g Substanz werden mit 1 ccm Wasser und 0,5 g Cadmiumcarbonat gemischt, 7—8 Tropfen Brom hinzugefügt und gelinde erwärmt. Man läßt nun 8—12 Stunden im lose verkorkten Reagensglase stehen, dampft sodann zur Trockene ein und vermischt den Rückstand mit 1 ccm Alkohol. War Xylose vorhanden, so scheiden sich nach einigen Stunden nadel- oder wetzsteinförmige Krystalle von Xylonsäurebromcadmium ab. Amorphe Niederschläge sind für Xylose nicht beweisend. Arabinose gibt keine Krystalle. Arabinosazon und Xylosazon haben den gleichen Schmelzpunkt, doch wirkt das erstere nicht auf polarisiertes Licht, während Xylosazon in Alkohol gelöst stark linksdrehend ist. Mit FEHLINGs Lösung fällt sowohl Xylan als Araban aus alkalischen Lösungen aus (**5**). Zum qualitativen Pentosennachweise kann auch Orcin mit HCl, resp. das BIALsche Reagens: 1 g Orcin, 500 ccm HCl der Dichte 1,151 und 25—30 Tropfen 10%iger $FeCl_3$ verwendet werden. Beim Erwärmen entsteht eine Grünfärbung (**6**).

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kleie hatte 1845 FOWNES (**7**) zuerst das Furfurol dargestellt. Wir wissen heute, daß die starke Furfurolentwicklung beim Erhitzen pflanzlichen Zellhautmateriales mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure auf Rechnung der Pentosane zu stellen ist. Nur noch die wenig verbreitete Glucuronsäure liefert in ähnlichen Mengen den Furfuraldehyd, während aus Hexosen und deren Derivaten nur Spuren des Furfurols entstehen (**8**). Nach BRAUNS (**9**) ist es nicht ausgeschlossen, daß es zweierlei Pentosane gibt: solche, die schon mit verdünnter Säure Furfurol liefern, und Furfuroide, die diese Abspaltung viel schwieriger vollziehen. Hierüber sind weitere Untersuchungen noch anzustellen.

Furfurol, eine leicht flüchtige farblose Flüssigkeit von obstartigem Geruch, ist in seinen bei der Destillation sich entwickelnden Dämpfen leicht nachzuweisen, indem man mit Anilinacetat befeuchtete Filtrierpapierstreifen den Dämpfen aussetzt; das Papier färbt sich lebhaft rot. Ein mit HCl befeuchteter Holzspan wird durch Furfuroldampf grün gefärbt. Wie andere Aldehyde gibt Furfurol eine Phenylhydrazinverbindung. Durch salzsaure Phloroglucinlösung kann es quantitativ gefällt werden.

Methylpentosane liefern bei der gleichen Säurebehandlung Methylfurfurol. Wenn man methylfurfurolhaltige Destillate mit Alkohol und H_2SO_4 vorsichtig erhitzt, so färbt sich die Probe grün: Reaktion von MAQUENNE (**10**). Nach WIDSOE und TOLLENS ist die Reaktion noch positiv,

1) ISHIDA u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *59*, 59 (1911). — **2**) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *27*, 2486 (1894). Nach VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ebenda, *37*, 3854 (1904) sind auch die Methylphenylhydrazinverbindungen zur Isolierung von Arabinose sehr geeignet. Diphenylhydrazon: TOLLENS u. MAURENBRECHER, Ber. Chem. Ges., *38*, 500 (1905). Vgl. auch C. NEUBERG, Ergebn. d. Physiol., *3*, 1, 381 393 (1904). — **3**) SUBASCHOW, Ztsch. Ver. Rübenzuckerind. (1896), p. 270. Semicarbazid: HERZFELD, Ebenda (1897), p. 604. — **4**) BERTRAND, Bull. Soc. Chim. (3), *5*, 546. — **5**) E. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *35*, 240 (1902). — **6**) Vgl. E. KRAFT, Chem. Zentr. (1902), *II*, 482. — **7**) G. FOWNES, Ann. de Chim. et Phys. (3), *17*, 460 (1846). — **8**) CHALMOT, Ber. Chem. Ges., *26*, Ref. 387 (1893). TROMP DE HAAS u. TOLLENS, Lieb. Ann., *286*, 296 (1895). — **9**) D. H. BRAUNS, Pharm. Weekbl., *46*, 326 (1909). — **10**) MAQUENNE, Compt. rend., *109*, 573 (1889).

wenn $^1/_{16}$ Tropfen Methylfurfurol in 10 ccm alkoholischer H_2SO_4 gelöst ist. Sie versagt jedoch, wenn auf 1 Teil Methylfurfurol 16 Teile Furfurol gegenwärtig sind. Noch $^1/_{64}$ Tropfen Methylfurfurol gibt in 10 ccm Destillat eine charakteristische Spektrallinie zwischen Grün und Blau, selbst dann noch, wenn 2 Tropfen Furfurol beigemischt wurden. Bei Gegenwart größerer Mengen Methylfurfurol ist der blauviolette Spektralteil verdunkelt, das Grün hell. Die Methylpentose selbst ist bisher nur vom Tragantgummi durch WIDSOE und TOLLENS als Fucose erkannt worden. Das Osazon des Zuckers schmolz bei 168—170°. Mit p-Bromphenylhydrazin entstand schon in der Kälte nach einigen Stunden ein dichter krystallinischer Niederschlag, welcher in 50% Alkohol leicht löslich war, und beim Umkrystallisieren aus 75% Alkohol in perlmutterglänzenden Schüppchen, F 181—183° erhalten wurde. Die nach der Methode von HERZFELD (1) aus dem Osazon mittels Benzaldehyd frei gewonnene Fucose hatte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D$—73,4 bis 74,4°. Die Methylpentose aus anderen Gummiarten sowie aus natürlichen Zellmembranen ist bisher noch unbekannt.

Zur Darstellung des Xylans aus Weizenstroh erhitzte SALKOWSKI (2) das zerkleinerte Material $^3/_4$ Stunden lang mit 6% NaOH, kolierte und klärte durch Stehen, stellte hierauf durch Erwärmen mit FEHLINGscher Lösung die Xylankupferverbindung dar, welche nach Zerlegen mit verdünnter Salzsäure freies Xylan gab: Ausbeute 20—23% des Strohes. Das Präparat bestand aus 96—97%. In Kupferoxydammoniak sind Xylan und Araban nach SCHULZE und TOLLENS (3) löslich. Siedendes Glycerin zerstört alle Pentosane Beim Erhitzen der Pentosane mit Kalilauge erhielt KATSUYAMA Milchsäure (4). Man hat beim Pentosennachweis wohl zu beachten, daß Pentosen auch aus Nucleoproteiden abgespalten werden, und die Pentosenproben sind für die Gegenwart von Membranpentosanen nur in möglichst reinen Zellhautpräparaten vollständig beweisend.

Zur quantitativen Bestimmung der Pentosane, welche für die landwirtschaftliche Chemie eine große Bedeutung besitzt, hat TOLLENS mit seinen Schülern zwei Methoden ausgearbeitet, welche beide auf der quantitativen Ermittlung des beim Kochen mit HCl entstehenden Furfurols beruhen. Die ältere der beiden Methoden bedient sich der Darstellung der Furfurol-Phenylhydrazinverbindung (5), die andere, jetzt in verschiedenen Modifikationen allgemein verwendete Methode (6) bedient sich der Wägung der Phloroglucin-Furfurolverbindung. Man destilliert 2—5 g der Substanz mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 Dichte in einem 300 ccm fassenden Kolben in der Weise ab, daß man in einem Bade von ROSES Metall (1 Teil Pb, 1 Teil Sn und 2 Teile Bi) erhitzt und durch Kühlvorrichtungen 30 ccm abdestil-

---

1) HERZFELD, Ber. Chem. Ges., *28*, 440 (1895). — 2) E. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *34*, 162 (1901). — 3) SCHULZE u. TOLLENS, Lieb. Ann., *271*, 55 (1892); Landw. Versuchsstat., *40*, 367 (1892). — 4) KATSUYAMA, Ber. Chem. Ges., *35*, 669 (1902). — 5) FLINT u. TOLLENS, Landw. Versuchsstat., *42*, 381 (1893). GÜNTHER u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *23*, 1751 (1890). CHALMOT u. TOLLENS, Ebenda, *24*, 694 u. 3575 (1891). — 6) TOLLENS u. KRÜGER, Ztsch. Ver. Rübenzuckerind., *46*, 480. COUNCLER, Jahresber. Agrik.chem. (1894), p. 638. WELBEL u. ZEISEL, Monatsh. Chem., *16*, 283 (1895). MANN, KRÜGER u. TOLLENS, Ztsch. angewandt. Chem. (1896), p. 33. KRÖBER, Journ. f. Landw., *48*, 357 (1901); *49*, 7 (1902). KRÖBER, RIMBACH u. TOLLENS, Ztsch. angewandt. Chem., *15*, 477, 508 (1902). Die Tabellen auch in Ztsch. physiol. Chem., *36* (1902). JÄGER u. UNGER, Ber. Chem. Ges., *35*, 4440 (1902); *36*, 1222 (1903). TOLLENS, Ebenda, p. 221. WEISER u. ZEITSCHEK, Pflüg. Arch., *93*, 98 (1902). BÖDDENER u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *58*, 232 (1910). Titrierung des Furfurol mit Kaliumbisulfit: JOLLES, Ber. Chem. Ges., *39*, 96 (1906); Sitz.ber. Wien. Ak., *114*, IIb (1905). Mit Fehlingscher Lösung: FLOHIL, Chem. Weekbl., *7*, 1057.

liert. Man füllt sodann mittels Hahnpipette aufs neue 30 ccm HCl nach, und wiederholt den Vorgang, bis 400 ccm übergegangen sind und sich mit Anilinacetatpapier kein Furfurol mehr im Destillate nachweisen läßt. Sodann setzt man dem Destillat reines diresorcinfreies Phloroglucin in mindestens doppelt so großer Menge zu, als dem zu erwartenden Furfurol entspricht. Dâs Phloroglucin wird vorher in 12% Salzsäure gelöst. Nach dem Zusatze rührt man durch, läßt etwa 15 Stunden stehen und filtriert mit einem Goochtiegel vom Niederschlage ab. Die Fällung wird nun mit 150 ccm Wasser so ausgewaschen, daß der Niederschlag stets mit Flüssigkeit bedeckt ist und nicht vorzeitig rissig wird. Dann wird im Wassertrockenschranke 4 Stunden getrocknet, worauf man in einem Wägeglas mit eingeschliffenem Deckel erkalten läßt und samt dem Glase wägt. Für die durch die 150 ccm Waschwasser gelöste Niederschlagsmenge sind zum gefundenen Phloroglucid 0,0052 g als Konstante zu addieren. Kröber und Tollens haben zur Berechnung der Pentosane ausführliche Tabellen gegeben. Die Methode nimmt auf Methylfurfurol keine Rücksicht, und vernachlässigt die geringen aus anderen Quellen stammenden Furfurolmengen. Bei Gerbstoffgegenwart erhält man im Destillate geringere Ausbeute an Furfurol (1). Furfurol, wie Methylfurfurol geben unlösliche Kondensationsprodukte mit Barbitursäure, die man zur Ausfällung benutzt hat (2). Über die quantitative Bestimmung der Methylpentosane neben den Pentosanen wolle man die Angaben von Ellett und Tollens sowie jene von Votoček vergleichen (3). Den vielen analytischen Daten über den Pentosangehalt verschiedener Objekte (4) entnahm ich die nachstehenden Daten, die den Pentosangehalt in Prozenten der Trockensubstanz ausdrücken:

Roggenstroh	24,84%	Birkenholz	25,21%
Erbsenstroh	17,11 „	Steinnuß	1,29 „
Buchenholz	33,12 „	Jute	14,9 „
„	23,18 „	Kirschgummi	46,74 „
Fichtenholz	8,83 „	Tragant	29,81 „
„	9,20 „	Holzgummi	82,06 „
Eichenholz	19,69 „	Agar	1,66 „
			(Tollens.)

		Proz.		Proz.
Fichtenholz	Splint	6,16— 6,40	Holz von Juniperus virginiana	14,62
„	Kern	6,63— 6,97	„ „ Crataegus oxyacantha	24,93
Eichenholz	Splint	15,49—18,4	„ „ Magnolia acuminata	17,70
„	Kern	15,09—20,42	„ „ Prunus pennsylvanica	19,70
Buchenholz	Splint	23,57	„ „ Acer dasycarpum	22,10
„	Kern	19,95	„ „ Ilex opaca	24,60
Birkenholz		28,80	„ „ Fraxinus americana	17,50
Ahorn, Kernholz		30,67	„ „ Juglans cinerea	19,20
Fichtenrinde		10,32—11,0	„ „ Salix speciosa	21,00
Eichenrinde		11,56—14,89	„ „ Betula speciosa	23,40

---

1) W. Kelhofer, Landw. Jahrb. d. Schweiz (1905), p. 49. — 2) Jäger u. Unger, Ber. Chem. Ges., *35*, 4440 (1902); *36*, 1222 (1903). Fromherz, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 241 (1906). — 3) Ellet u. Tollens, Ber. Chem. Ges., *38*, 492 (1905); Journ. f. Landw., *53*, *13* (1905). Votoček, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *23*, 229 (1899). — 4) Tollens, Journ. f. Landw., *44*, 171 (1896). Nach A. von Rudno Rudzinski, Ztsch. physiol. Chem., *40*, 317 (1904), sind im Roggenstroh die Ährenspindeln am reichsten an Pentosanen. Wittmann, Botan. Zentr., *87*, 373 (1901). Düring, Journ. f. Landw., *45*, 79 (1897). Sebelien, Chem.-Ztg., *30*, 401 (1906).

	Proz.		Proz.
Buchenrinde	15,84—16,89	Holz von Quercus nigra	21,30
Rinde von Pinus Strobus	10,62	„ „ Ulmus americana	17,40
Fichtennadeln je nach		„ „ Pinus Strobus	7,50
der Jahreszeit	4,40— 6,70	„ „ Pinus mitis	8,80
Eichenblätter	8,70—10,43	„ „ Tsuga canadensis	6,00
Buchenblätter	15,18—20,50		(COUNCLER.)

Wiesenheu	Rohfaser	18,95%	darin Pentosan	20,00—30,57%
Roggenstroh	„	29.09	„ „	22,65—33,42
Kleeheu	„	16,06	„ „	15,26—17,4
Lupinenstroh	„	20,83	„ „	16,58—21,31
				(DÜRING.)

Quittenapfel	veredelt	1,78%	Erdnuß	4,12%
„	wild	3,23	Dattelfleisch	3,33
Walnuß	Schale	5,92	Blätterkohl	2,05
„	Kern	1,51	Meerrettich	3,11
Wacholderbeere		6,0	Sellerie	1,65
Himbeere		2,68	Wasserrübe	0,36
Brombeere		1,19	Gurke	0,19
Johannisbeere		0,41	Zwiebel	0,28
Weinbeere		0,48	Leinkuchen	7,73
Weizenkleie		17,91	Sesamkuchen	3,72
Hagebutte		4,25		(WITTMANN.)

	Methylpentosan	Pentosan
Eichenholz, 18jähriger Stamm . .	2,26%	19,06%
„ jüngerer Stamm . .	2,31	18,60
Eichenrinde, 18jähriger Stamm .	2,08	14,21
„ jüngerer Stamm . .	2,54	12,85
Zedernholz	2,90	12,36
Fichtenholz	4,70	10 03
Birkenholz	2,68	23,59
Eschenholz	2,95	17,24
Heu	2,13	17,43
Fucus vesiculosus	3,16	6,32
Ascophyllum nodosum	3,47	8,46
Roggenkleie	1 75	20,93
Hafer	1,09	12,76
Rapskuchen	1,72	6,25
Leinkuchen	2,62	9 73
Baumwollsaatkuchen	1,72	6,23
Möhren	2,59	8,43
Kohlrüben	2,93	6,67
		(SEBELIEN.)

Die Frage, ob bei der Keimung der Samen der Pentosangehalt steigt oder fällt, ist besonders an der Gerstenkeimung oft untersucht worden und die Resultate lauten alle dahin, daß der Pentosangehalt vom ersten Keimungstage an steigt (1). CHALMOT fand, daß

1) G. DE CHALMOT, Amer. Chem. Journ., *15*, 276 (1894); *16*, 589 (1895). SCHÖNE u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *48*, 349 (1901). WINDISCH u. HASSE, Woch.schr. f. Brauerei, *18*, 493 (1901).

6 Wochen alte Gerstenpflanzen	7 Proz. der Trockensubstanz
10 „ „ „	7,7—8,1 „ „ „
15 „ „ „	9,0—10,6 „ „ „
21 „ „ „	11,9—13,4 „ „ „
22 „ „ „	12,4—12,7 „ „ „

an Furfurol geben. Die jungen Teile erwachsener Pflanzen enthielten weniger Pentosan als die ausgewachsenen Teile derselben. Bei Mais lieferten die obersten jungen Teile der Pflanze 5,23%, die ausgewachsenen Blätter 16,64%, die beiden untersten Internodien 12,65% der Trockensubstanz an Furfurol. Herbstliche Blätter enthielten mehr Pentosan als grüne. Im ganzen geht also die Vermehrung der Pentosane parallel der Ausbildung der Skelettsubstanzen, und bisher deutet nichts darauf hin, daß Pentosane irgendwo den Charakter von Reservestoffen hätten. Nur bei Tropaeolum beobachtete Chalmot eine Abnahme der Pentosane bei der Keimung. Im Dunkeln ist entsprechend der geringeren Membranbildung und Verholzung die Bildung von Pentosanen eine merklich geringere. Goetze und Pfeiffer (1), welche die Veränderung des Gehaltes an Pentosanen während des Wachstums bei Phaseolus verfolgten, ferner bei Pisum und Avena, kamen zu ganz analogen Resultaten. Sie geben folgende Tabelle:

	Trockensubstanz		Pentosen		Rohfaser	
	Proz.	g pro Pfl.	Proz.	g pro Pfl.	Proz.	g pro Pfl.
Bohnen:	84,225	0,3885	5,537	0,0215	6,648	0,0258
Pflanze nach 57 Tagen	87,175	0,7648	10,155	0,0776	15,91	0,1217
94 „	87,215	8,9246	11,832	1,056	23,001	2,0524
(Beg. d. Reif.) 120 „	87,810	21,039	12,441	2,6174	27,031	5,6874
Erbsen:	85 560	0,1831	5,933	0,0109	7,152	0,0131
Blühend nach 66 Tagen	90,987	1,0633	11,782	0,1238	21,562	0,2266
Reifend „ 106 „	90,025	10,915	11,994	1,3093	19,571	2,1269
Hafer:	89,225	0,0279	13,667	0,0038	10,441	0,0029
Nach 29 Tagen	87,950	0,1170	15,238	0,0175	16,088	0,0188
(Blüte) „ 64 „	86,775	4,6728	21,70	1,0096	24,560	1,1427
(Reifung) „ 93 „	85,413	8,7206	21,177	1,8470	22,713	1,9808

Schöne und Tollens gewannen aus 500 g Gerste 39,58 g Pentosan, aus den daraus zu erhaltenden 434,88 g Malz aber 40,38 g Pentosan. 300 g Erbsen enthielten 15,25 g Pentosan, 286,6 g Erbsenmalz aber 15,97 g. Nach den Feststellungen von Windisch und Hasse entfällt diese Pentosanzunahme ausschließlich auf die Blattkeime und Wurzelkeime.

Beim Einweichen der Gerste gehen nach Windisch und Waveren (2) eine Menge löslicher Pentosane heraus, und es nimmt beim Mälzen die Menge an löslichen Pentosanen zu. Auch Chalmot (3) berichtete über lösliche Pentosane aus Gerste, und Ravenna (4) über analoge Stoffe aus Fabablättern. Doch ist über diese wasserlöslichen Pentosane noch nichts bestimmtes in Erfahrung gebracht.

Die Bildung der Pentosen und Pentosane dürfte sich auf Kosten von Hexosen vollziehen, wie von mehreren Forschern ausgeführt worden ist.

---

1) F. Goetze u. Pfeiffer, Landw. Versuchsstat., *44*, 171 (1896). — 2) Windisch u. v. Waveren, Woch.schr. f. Brauerei (1909), Nr. 45. — 3) Chalmot, Jahresber. Agrik.chem. (1895), p. 197. — 4) Ravenna, Atti Acc. Linc. Roma (5), *18*, II, 177 (1909); *19*, II, 202 (1910).

Tollens hat den Gedanken ausgesprochen, daß die Pentosane durch Oxydation von Hexosenderivaten entstehen dürften (1), Stoklasa hat sie von der Saccharose herzuleiten versucht (2). Chalmot (3) hat mit Recht auf die nahen strukturellen Beziehungen zwischen Glucose und Xylose einerseits und Arabinose und Galactose andererseits hingewiesen. Dazu kommt die physiologische Tatsache, daß Galactose mit Arabinose zusammen überaus häufig gefunden werden und ebenso Xylose mit Glucose zusammen. Es wäre möglich, daß die Umwandlung über Glucuronsäure vom Traubenzucker zur Xylose führt, indem aus der Glucuronsäure durch Kohlensäureabspaltung Xylose entstehen muß. Analog könnte Arabinose aus Galactose hervorgehen.

Da Pentosane so reichlich im Zellhautgerüst der Pflanzen vorkommen und der Verwesung relativ spät anheimfallen, so erscheinen allenthalben erhebliche Pentosanmengen im Humusboden. Nach Chalmot (4) enthält:

Waldboden	23,42 %	Humus	und	0,75 %	Pentosan
Gartenboden	9,85	„	„	0,39	„
Sandboden	2,68	„	„	0,04	„

§ 7.
Die Pektinsubstanzen.

Es ist noch recht ungewiß, ob die sogenannten Pektinstoffe mit Fug als eine besondere Klasse von Membransubstanzen anzusehen sind oder ob man sie teilweise oder ganz unter den Begriff der Hemicellulosen und Pentosane unterordnen soll, mit welchen sie eine Reihe wichtiger Merkmale gemeinsam haben und sich wesentlich, soweit bekannt, von den letzteren nur durch ihre gallertartige Beschaffenheit unterscheiden. Schleimige oder gallertartige Zellhautstoffe wurden wohl schon von den älteren Chemikern dargestellt und vermutlich war auch der von Payen (5) aus Ailanthuswurzel gewonnene Stoff ein Pektinstoff. Braconnot (6) erkannte 1825 die sauren Eigenschafton von weitverbreiteten Gallertsubstanzen, besonders aus Früchten und nannte die Substanz Pektinsäure. Er gewann dieselbe Substanz auch aus Möhrenwurzel durch Kalkfällung. Guibourt (7) stellte gleichzeitig denselben Stoff aus Johannisbeersaft dar, hielt ihn für verwandt mit Gummi und nannte ihn „Grosselin". Vauquelin (8) studierte die Pektinsäure aus der Daucuswurzel und gab an, daß sie mit konzentrierter Ätzlauge Oxalsäure liefere. Braconnot (9) beschrieb sodann den gelatinierenden Stoff aus Fruchtsäften als „Pektin" und wies denselben auch in der Eichenrinde sowie in der Runkelrübe nach. Mulder (10) zeigte 1838, daß sich das Pektin von der Pektinsäure nur durch den Gehalt an inorganischen Stoffen unterscheide und als pektinsaurer Kalk aufzufassen sei. Später (1844) äußert sich Mulder in nicht sehr klarer Weise dahin, daß das Pektin beim Kochen der Früchte erst aus einer noch unbekannten „inkrustierenden" Substanz entstehe, und die Pektinsäure eine polymere Verbindung sei, welche beim

---

1) Tollens, Journ. f. Landw., *44*, 171 (1896). — 2) Stoklasa, Just Jahresber. (1899), *II*, 181. — 3) Chalmot, Ber. Chem. Ges., *27*, 2722 (1894). — 4) Chalmot, Amer. Chem. Journ., *16*, 218 u. 229 (1894). — 5) Payen, Ann. de Chim. et Phys. (2), *26*, 329 (1824). — 6) Braconnot, Ebenda, *28*, 173; *30*, 96 (1825). — 7) Guibourt, Schweigg. Journ., *44*, 136 (1825). Santen, Pogg. Ann., *9*, 117 (1827). — 8) Vauquelin, Ann. de Chim. et Phys. (2), *41*, 46 (1829). — 9) Braconnot, Ebenda (2), *47*, 266 (1831); *50*, 376 (1832). — 10) Mulder, Pogg. Ann., *44*, 432 (1838); Lieb. Ann., *5*, 278 (1838); Versuch. e. allgem. physiol. Chem. (1844), p. 244. Harting, Botan. Ztg. (1846), p. 64.

Kochen der Früchte mit Alkali hervorgehe. Die damals von REGNAULT, MULDER, FROMBERG, CHODNEW, SOUBEIRAN und FRÉMY (1) vorgenommenen Analysen der Pektinstoffe ergaben sämtlich Werte, welche von dem Verhältnis O:H in Zucker und Stärke abwichen und es wurden verschiedene Formeln aufgestellt. POUMARÈDE und FIGUIER (2), welche Pektin aus Holz gewannen, waren demgegenüber der Ansicht, daß Pektin und Cellulose identisch seien. PAYEN (3) hielt dafür, daß die Pektinsäure nicht erst, wie MULDER angenommen hatte, durch chemische Eingriffe gebildet werde, sondern schon fertig in Zellmembranen vorkomme. Es soll die größte Menge der Wandsubstanz in den Epidermiszellen von Cacteen aus pektinsaurem Kalk bestehen und soll hauptsächlich in den Mittellamellen vorkommen.

FRÉMY, dem wir ebenfalls weitere Aufklärungen in der Pektinfrage verdanken, erhielt aus Pektinsäure durch anhaltendes Kochen mit Alkali eine auch in Säuren lösliche Substanz von gleicher Zusammensetzung, die er Metapektinsäure nannte. In seiner großen Arbeit über das Reifen der Früchte (4) stellte dieser Forscher sodann die Ansicht auf, daß in der Pulpa grüner Früchte, aber auch in Wurzeln und Rinden eine in Wasser unlösliche, die Cellulose begleitende Bildung vorkomme, die Pektose. Dieselbe wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Pektin übergeführt, erleidet jedoch diese Umwandlung auch spontan beim Reifen der Früchte. Im Gegensatze zur Cellulose ist FRÉMYS Pektose in Kupferoxydammoniak unlöslich und bleibt bei der Behandlung der Gewebe mit diesem Reagens als ungelöster Rückstand von Kupferpektinat zurück.

Die PAYENsche Ansicht, daß die Pektinstoffe hauptsächlich in der Mittellamelle vorkommen, wurde späterhin mehrfach wiederholt, so von KABSCH, VOGL, WIESNER (5), während HOFMEISTER und SCHLEIDEN (6) die große Unsicherheit der Kenntnisse von den Pektinstoffen hervorheben.

Als das wesentliche dieser älteren Untersuchungen stellte sich somit heraus, daß die „Pektinsubstanz“ als gallertiger Niederschlag aus Pflanzenextrakten saurer oder alkalischer oder neutraler Reaktion erhalten wird, wenn man Alkohol zufügt. Es bleibt strittig, ob die Substanz aus einer nahestehenden nativen Substanz durch das Extraktionsmittel gebildet wurde oder ob sie unverändert extrahiert worden war. Es bleibt unsicher, ob das Pektin ausschließlich in der Mittellamelle vorkommt oder ob sich die mittleren Membranschichten nur durch besonderen Reichtum an Pektin auszeichnen. Es schien ferner aus den Analysen hervorzugehen, daß die empirische Zusammensetzung der Pektinformel H und O nicht im Verhältnis 2 : 1 aufweist, sondern wasserstoffärmer ist. Bezüglich der Wirkung von Säuren auf Pektinstoffe waren die Angaben oft widersprechend und unklar. FRÉMY wollte annehmen, daß verdünnte Säuren aus der nativen unlöslichen Pektose zunächst wasserlösliche Pektinsäure formieren. STÜDE (7) meinte, daß diese Lösung auf Zer-

---

1) V. REGNAULT, Journ. prakt. Chem., *14*, 270 (1838). FROMBERG, Lieb. Ann., *48*, 56 (1843); Journ. prakt. Chem., *32*, 179 (1844). CHODNEW, Lieb. Ann., *51*, 355 (1844). SOUBEIRAN, Journ. prakt. Chem., *41*, 309 (1847); Journ. Pharm. et Chim., *11*, 417. FRÉMY, Ebenda, *26*, 1046 (1847). — 2) POUMARÈDE u. FIGUIER, Compt. rend., *25*, 17 (1847); Rev. Sci. Quesneville (2), *14*, 68 (1847); *15*, 98 (1847). — 3) PAYEN, Rec. Sav. Etrang. (2), *9*, 148 (1846); Compt. rend., *43*, 769 (1856) — 4) FRÉMY, Ann. de Chim. et Phys. (3), *24*, 5 (1848); Compt. rend., *48*, 203; Journ. Pharm. (3), *36*, 5 (1859). — 5) KABSCH, Jahrb. wiss. Botan., *3*, 357 (1863). A. VOGL, Sitz.ber. Wien. Ak., *48*, II, 672 (1863). J. WIESNER, Ebenda (1864), *II*. — 6) W. HOFMEISTER, Pflanzenzelle (1867), p. 241. SCHLEIDEN, Grundzüge, 4. Aufl. (1861), p. 122. — 7) STÜDE, Lieb. Ann., *131*, 250 (1864).

setzung einer in Wasser unlöslichen Pektinkalkverbindung beruhe. Auch stellte dieser Autor das von CHODNEW behauptete Entstehen von Glucose bei der Einwirkung von Salzsäure auf Rübenmarkpektin in Abrede.

Ein erheblicher Fortschritt war die Entdeckung SCHEIBLERS (1), daß die „Metapektinsäure“ aus Rübenpreßlingen, welche er mittels Herstellung der Kalkverbindung isoliert hatte, mit Säuren gekocht, reduzierenden Zucker liefert. Anfangs hielt SCHEIBLER den Zucker für eine neue Zuckerart, Pektinose, doch stellte es sich wenige Jahre später heraus, daß die Pektinose mit der Arabinose identisch ist, wie sie aus der Arabinsäure aus arabischem Gummi erhalten wird. REICHARDT (2) beschrieb sodann Pektinpräparate, welche er durch Extraktion mit 1%iger Salzsäure aus Möhre und Runkelrübe gewonnen hatte, als Pararabin, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und meinte, daß es sich dabei um ein typisches Kohlenhydrat handle, weswegen die Gruppe der Pektinsubstanzen kaum als eine besondere Klasse von Membranstoffen zu betrachten sei. Auch die späteren Pektinanalysen von MARTIN (3) legten nahe, daß die früher konstatierten starken Abweichungen in der Zusammensetzung von Pektinstoffen von der gewöhnlichen Kohlenhydratformel wenigstens zum Teil auf Verunreinigung mit wasserstoffärmeren Stoffen beruhen könnten. Besonders TROMP DE HAAS und TOLLENS (4) bemühten sich verschiedenartige Pektinpräparate in möglichst reinem Zustande zu gewinnen und zu analysieren. Es enthielt:

das Pektin aus:	C	H	O	H : O	Asche	N	
Äpfeln	43,41	6,36	50,22	1 : 7,9	5,95	0,245	in Proz. der Trockensubstanz
Kirschen	42,50	6,68	50,95	1 : 7,8	20,50	0,000	
Johannisbeeren .	46,98	5,77	47,25	1 : 8,2	5,02	1,005	
Reineclauden . .	42,06	5,95	51,04	1 : 8,5	3,34	1,150	
Rhabarber . . .	43,14	6,79	50,06	1 : 7,4	4,19	0,500	
Steckrüben . . .	41,19	5,90	53,16	1 : 9,0	7,29	0,000	

Die Abweichung vom gewöhnlichen Verhältnis des Wasserstoffgehaltes vom Sauerstoffgehalt in Kohlenhydraten war also in der Tat viel kleiner als in den früheren Analysen, jedoch, vielleicht nur infolge nicht ganz vollständiger Reinheit auch dieser Präparate, nicht ganz fehlend. TOLLENS meint, an die Tatsache anknüpfend, daß die Pektinstoffe den Charakter von Säuren haben, daß in ihnen eine oder mehrere Carboxylgruppen, vielleicht der Rest der Gluconsäure, enthalten sein könne. Möglicherweise seien die Pektinstoffe lactonartige Substanzen und die Einwirkung der Alkalien beruhe auf der Sprengung von Lactonringen, wobei pektinsaures Alkali in Lösung gehe. Weniger sicher begründet sind die Anschauungen von SCHRÖDER (5), wonach die Pektinsubstanzen glucoproteidartigen Charakter hätten und mit den tierischen Mucinen verwandt wären.

Seit SCHEIBLERS ersten Angaben über die Entstehung von Arabinose bei der Pektinhydrolyse ist diese Pentose neben Galactose fast immer als

---

1) C. SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *1*, 58 u. 108 (1868); *6*, 612 (1873). — 2) REICHARDT, Ebenda, *8*, 807 (1875). Rübenpektin. ANDRLIK, Chem. Zentr. (1895), *I*, 28, 833. VOTOČEK u. SEBOR, Ebenda (1899), *II*, 1022. — 3) MARTIN, Sachsses Phytochem. Untersuch. (1880), p. 73. — 4) R. W. TROMP DE HAAS u. TOLLENS, Lieb. Ann., *286*, 278 (1895). — 5) B. SCHRÖDER, Beihefte bot. Zentr., *10*, 122 (1901). Zur Konstitution der Pektinstoffe auch J. F. CROSS, Ber. Chem. Ges., *28*, 2609 (1895).

Spaltungsprodukt von Pektinen gefunden worden, niemals jedoch bisher die Xylose. HERZFELD(1) isolierte aus den Spaltungsprodukten der Rübenpektine Arabinose und Galactose. Auch die durch WEISBERG und WILHELMJ aus Rüben isolierte linksdrehende Parapektinsäure (2) ergab bei Hydrolyse außer Galactose Arabinose, die allerdings hier d-Arabinose gewesen sein soll. Arabinose und Galactose wurden ferner erhalten aus Quittenpektin (3), aus Pektin von Birnen und Pflaumen (4), aus Früchten von Lonicera (5) und Aucuba (6), nach BOURQUELOT und HÉRISSEY (7) desgleichen aus Stachelbeeren, Hagebutten, Rosenblättern und aus dem Gentianarhizom. Während BAUER(8) aus dem Apfelsinenschalenpektin außer Galactose auch Xylose gewonnen zu haben glaubte, handelt es sich nach HARLAY auch hier nur um Arabinose. Daß Arabinose sehr verbreitet aus Pektinen entsteht, erfuhren auch TROMP DE HAAS und TOLLENS. Doch vermißte BRIDEL Arabinose bei der Hydrolyse des Pektins aus Symphoricarpus und Tamusfrüchten.

Mit Ausnahme der erwähnten Parapektinsäure aus verdorbenen Rüben fand man alle untersuchten Pektine rechtsdrehend. VERDON (9) bestimmte für die Pektinstoffe aus Kalmia und Verbascum die spezifische Drehung mit + 158°. HARLAY für Pektin aus Aucuba mit + 217,3°, aus süßen Orangen mit + 176,6°. Gegenwart organischer Salze verringert das Drehungsvermögen (10). Vielleicht stehen die Pektinstoffe von allen Membransubstanzen den Gummiarten am nächsten (11).

Den Pektingehalt der Traubenbeeren bestimmten MUNTZ und LAINÉ (12) mit 1,05—3,25 Promille.

Manche Punkte sind ferner noch unklar hinsichtlich der Koagulation von pektinhaltigen Pflanzensäften. 1840 hatte FRÉMY (13) zuerst beobachtet, daß neutrale pektinhaltige Extrakte auf Zusatz von Pflanzensäften gallertige Pektinniederschläge bilden. FRÉMY führte diese Wirkung auf ein Enzym, die Pektase, zurück. Er fand, daß hierbei Sauerstoffgegenwart nicht nötig sei, Gasentwicklung nicht stattfinde und daß das Temperaturoptimum bei 30° liegt. Nach BERTRAND und MALLÈVRE (14) ist es jedoch eine Vorbedingung zur Pektasewirkung, daß ein lösliches Erdalkalisalz, Kalk, Baryt oder Strontian, zugegen ist, so daß der Niederschlag nicht allein aus der FRÉMYschen Pektinsäure besteht, sondern aus pektinsaurem Kalksalz resp. Baryt oder Strontiansalz. Der Pektasewirkung sind bereits sehr geringe Säuremengen hinderlich, woraus es sich erklärt, daß FRÉMY den Saft unreifer saurer Äpfel nicht wirksam fand. Da in unreifen Früchten nur das

---

1) A. HERZFELD, Chem. Zentr. (1891), *II*, 618. — 2) J. WEISBERG, Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 601 (1908). A. WILHELMJ, Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1909), p. 895. — 3) JAVILLIER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *9*, 163, 513 (1899). — 4) R. W. BAUER, Landw. Versuchsstat., *38*, 319 (1891); *41*, 477 (1892). — 5) BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 536 (1907). — 6) HARLAY, Ebenda (7), *5*, 344 (1912). — 7) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Ebenda (6), *7*, 473 (1898); *9*, 281 (1899); Compt. rend., *128*, 1241 (1899). — 8) BAUER, Chem. Zentr. (1901), *II*, 196. — 9) VERDON, Journ. Pharm. et Chim. (7), *5*, 347 (1912). — 10) GORIS u. CRÉTÉ, Bull. Sci. Pharm., *17*, 715 (1911). — 11) Pektin: TOLLENS, Kurzes Handbuch d. Kohlenhydrate, 2. Aufl., *1*, 247 (1898). V. GRAFE, Abderhaldens biochem. Handlexikon, *2*, 1 (1911). MANGIN, Journ. de Botan. (1893). Von ält. Lit.: ROCHLEDER, Ztsch. Chem. (1868), p. 381. PAYER, Jahresber. Chem. (1856), p. 692 (Aesculus, Syringa). MAYER, Ebenda, p. 692 (Gardenia). GIRAUD, Ber. Chem. Ges., *8*, 340 (1875) (Tragant). ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Journ. prakt. Chem., *56*, 100 (Capparis). ROCHLEDER, Ebenda, *72*, 394 (Tropaeolum). — 12) A. MÜNTZ u. LAINÉ, Mon. Sci. (4), *20*, I, 221 (1906). — 13) FRÉMY, Journ. Pharm., *26*, 292. Ann. de Chim. et Phys. (3), *24*; Lieb. Ann., *67*, 257 (1848); Journ. prakt. Chem., *21*, 1 (1840). — 14) G. BERTRAND u. MALLÈVRE, Compt. rend., *119*, 1012 (1894); *120*, 110; *121*, 726 (1895).

Fruchtfleisch, nicht aber der Saft die Wirkung der Pektase besaß, so nahm Frémy an, daß hier eine unlösliche Modifikation des Enzyms vorkommt. Doch ist bisher nicht weiter versucht worden, ob Adsorptionen oder Endoenzymbildung diese Verhältnisse bedingen. Nach Bertrand und Mallèvre ist Pektase ein sehr verbreitetes Enzym, bei höheren und niederen Pflanzen. Manche Säfte, wie jene aus Kartoffeln, Klee, Luzerne, Raygras, Zuckerrübe, koagulierten 2 % Pektinlösung fast augenblicklich, bei anderen, wie Tomate, Weinbeeren, war die Wirkung erst nach 1—2 Tagen sichtbar. Blumenkronen und junge Früchte waren weniger wirksam; bei Pinus Laricio war die Prüfung auf Pektase erfolglos. Wirksame Pektasepräparate können aus Blättern gewonnen werden, deren Preßsaft unter Chloroformzusatz 24 Stunden im Dunkeln zur Klärung aufzustellen ist. Nach dem Filtrieren fällt man den Saft mit Alkohol, wodurch ein in Wasser leicht löslicher, in seinen Lösungen bei Zusatz von Kalksalz Pektin kräftig koagulierender Niederschlag erhalten wird. Duclaux (1) meinte, daß Kalk bei Pektasewirkung eine analoge Rolle spielen könnte, wie bei der Kasein- oder Fibringerinnung. Goyaud (2) glaubt, daß die Reaktion wohl auch bei Abwesenheit von Kalksalzen erfolge, jedoch die Veränderung durch die Bildung von unlöslichem Kalkpektat erst bei Gegenwart von Kalksalzen sichtbar werde. Carles (3) hat überhaupt bezüglich der enzymatischen Natur der Pektinsäurebildung verschiedene Bedenken geäußert. Ist tatsächlich ein Enzym im Spiele, so wäre anzunehmen, daß dieses den präexistierenden Pektinstoff unter Abspaltung einer Kohlenhydratsäure, der Pektinsäure, zerlegt, und daß keine völlige Hydrolyse zu Zucker erfolgt. Der Vorgang ist weiterer Untersuchung sehr bedürftig. Die Gegenwart von Kalk könnte die Enzymwirkung dadurch fördern, daß die als Reaktionsprodukt entstehende Pektinsäure stetig in unlösliches Kalksalz übergeht und sich daher nicht anhäufen kann.

Aus Malzextrakt haben Bourquelot und Hérissey (4) ein Enzym angegeben, durch welches die Pektinstoffe unter Bildung von reduzierendem Zucker gespalten werden, was bei der Pektase nicht der Fall ist. Diese „Pektinase“, wie Bourquelot das erwähnte Malzenzym nannte, soll auch das von Pektase abgespaltene Calciumpektat noch weiter hydrolysieren. Umgekehrt wirkt jedoch die Pektase nicht mehr auf die Endprodukte der Pektinasewirkung. Bei Gegenwart von Pektinase ist eine Koagulation von Pektinlösungen durch Pektase nicht möglich. Die Pektinasewirkung ist ebenfalls schon gegen geringe Säuremengen sehr empfindlich. Anderweitige Befunde von Pektinase liegen noch nicht vor.

Als „Pektosinase“ bezeichnet man das Enzym, mit Hilfe dessen Bacterien, besonders die von Beijerinck und van Delden (5) studierten Granulobacterformen, pectinivorus und urocephalus, auf die Muttersubstanz des Pektins in den Mittellamellen der Zellwände der Leinpflanze einwirken. Diese Substanz, die Pektose, wäre nach Beijerinck eine Kalkverbindung eines der Cellulose verwandten Kohlenhydrates von der normalen Zusammensetzung, das höchstens einen Gluconsäurerest enthalten dürfte. Dieser unlösliche Stoff wird durch das Bacterienenzym in lösliches Pektin und weiter in Zucker verwandelt. Ob die Pektosinase streng spezifisch auf Pektose wirkt, ist jedoch noch nicht sicher bewiesen. Da ganz sichere Erkennungs-

---

1) Duclaux, Traité de Microbiologie, *2*, 226 (1899). — 2) Goyaud, Compt. rend., *135*, 537 (1902). — 3) Carles, Journ. Pharm. et Chim. (6), *2*, 463 (1900). — 4) Bourquelot u. Hérissey, Compt. rend., *127*, 191 (1898); Soc. Biol. (1898), p. 777; Journ. Pharm. et Chim. (6), *9* (1899). — 5) Beijerinck u. A. van Delden, Arch. Néerland. Sci. exact. (2), *9*, 418 (1905). Vgl. auch Behrens, Lafars Handb. d. techn. Mycol., *3*, 269.

merkmale für Pektinstoffe nicht existieren, so läßt sich nur im allgemeinen sagen, daß solche Substanzen bei höheren und niederen Pflanzen sehr verbreitet scheinen, auch dort wo in den Membranen Cellulose gleichzeitig nicht vorkommt. Bei Algen ist Pektin fraglich, bei Pilzen mindestens sehr zweifelhaft.

Wie erwähnt, hatte schon PAYEN an eine Lokalisation der Pektinstoffe in der Mittellamelle der Membranen gedacht, während MULDER annahm, daß Cellulose und Pektin gemengt gleichmäßig in allen Zellhautschichten vorkomme. Nach PAYEN sollte pektinsaurer Kalk und Kaliumpektat die Gewebszellen gleichsam als Bindemittel verkitten, weil man durch Kochen mit verdünnter Säure oder Alkali, oft selbst durch kochendes Wasser, die Gewebezellen trennen könne und deren Wände nachher das Verhalten von Cellulose zeigen. Auf Grund der Chlorzinkjodreaktion gelangten später KABSCH, VOGL und WIESNER zu derselben Ansicht, und auch FRÉMY teilte dieselbe, weil nach der Kupferoxydammoniakbehandlung von dem Gewebe ein in Alkali lösliches Gerüst zurückbleibt. Ferner sind einschlägige Angaben von KOLB und von GUTKOWSKY anzuführen (1). Auf die Entwicklung der pektinhaltigen Mittellamelle kann hier nicht eingegangen werden. Es hat ALLEN (2) darauf hingewiesen, daß die Mittellamelle teilweise aus sekundären Produkten bestehen muß, welche sich zwischen die beiden Spaltlamellen der primären Zellhaut einschieben. Ein direkter Beweis dafür, daß das eigentümliche Verhalten der Mittellamelle durch Pektinstoffe bedingt ist, steht allerdings noch aus, wenngleich die Untersuchungen von MANGIN (3) hierfür manche Gründe beizubringen vermochten. Die nach Behandlung der Schnitte mit Kupferoxydammoniak und Auswaschen mit Wasser zurückbleibenden Zellhautskelette geben, wie MANGIN fand, die bekannten Zellstoffreaktionen nicht mehr, und färben sich auch nicht mehr wie normale Cellulosewände mit Kongorot, Benzopurpurin, Orseillin BB und Naphtholschwarz. Sie sind jedoch noch immer färbbar durch Bismarckbraun, Auramin, Malachitgrün, Fuchsin, Jodgrün, Hoffmanns Violett, durch die vom o-Oxazin ableitbaren Farbstoffe, wie Nilblau und Naphthylenblau R, durch Methylenblau, Neutralrot, Indulin, Neutralblau, Magdalablau, Mauvein usw. MANGIN hält diese Färbungen für charakteristisch für Pektinstoffe. Späterhin fand er ein gutes Reagens für die Pektinstoffe der intakten Mittellamelle in dem von JOLY (4) beschriebenen Rutheniumrot: $Ru_2(OH)_2 \cdot Cl_4 \cdot 7(NH_3) \cdot HCl + 3$aqu., welches seither meist zu dem gleichen Zwecke verwendet wird. Doch ist das Rutheniumrot kein spezifisches Reagens auf den Pektinstoff der natürlichen Mittellamelle, indem es z. B. auch Isolichenin und Glykogen färbt (5). Nach CARANO (6) kann auch Hämatoxylin nach DELAFIELD zu den Pektinfarbstoffen gezählt werden. Die native Substanz der Mittellamelle wurde von BEIJERINCK als Pektose, von TSCHIRCH (7) als Protopektin bezeichnet. Sie kann aus der Membran extrahiert werden, indem man nach MANGIN die Schnitte ½ Stunde mit 2%iger Salzsäure behandelt, mit Wasser aus-

1) KOLB, Ann, de Chim. et Phys. (1868). GUTKOWSKY, Just Jahresber. (1885), *I*, 81. — 2) ALLEN, Botan. Gaz., *32*, 1 (1901). Hier ist auf die geringe Wahrscheinlichkeit der Ansicht DIPPELs, Abhandl. Senckenbergsch. Ges. (1878), hingewiesen, wonach sich die „Zwischensubstanz“ von den Membranen der Cambiummutterzellen herleite. — 3) L. MANGIN, Compt. rend., *107*, 144 (1888); *109*, 579 (1889); *110*, 295 (1890); *116*, 653 (1893); Bull. Soc. Bot., *36*, 274 (1889); Journ. de Botan., *5*, 400 (1891); *6*, 206 (1892); *7*, 37 (1893). — 4) JOLY, Compt. rend., *115*, 1299 (1892). NICOLLE u. CANTACUZÈNE, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 331 (1893). WERNER, Ber. Chem. Ges., *40*, 2614 (1907). Mikrochemie d. Pektinstoffe: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (Berlin 1913), p. 564. — 5) F. TOBLER, Ztsch. wiss. Mikrosk., *23*, 182 (1906). — 6) E. CARANO, Ann. di Botan., *7*, 707 (1909). — 7) TSCHIRCH, Ber. Pharm. Ges., *17*, 237 (1907).

wäscht, und sodann andauernd mit 2% NaOH kocht. Die färbbaren Stoffe lösen sich aber nicht nur in Alkali, sondern auch in Ammoniumoxalat (1). Da die Pektinsäure in Ammoniumcitrat, Oxalat, Tartrat und anderen organischen Salzen unter Doppelsalzbildung löslich ist, so meint MANGIN, daß Pektinsäure als Kalksalz den Hauptbestandteil der Mittellamellen ausmache. Übrigens stellen es auch TSCHIRCH sowie ROSENBERG-HEIN (2) nicht in Abrede, daß ein gewisser Anteil der Intercellularsubstanz aus Calciumpektat bestehe. MANGIN fand jedoch selbst, daß die Farbenreaktionen der Gelose aus Algen, welche freilich in Alkali unlöslich und in Säuren löslich ist, ganz ähnlich wie bei Pektose ausfallen und daß sich viele Pflanzenschleime und Gummiarten mit Rutheniumrot färben (3).

Bei der natürlichen Pektinbildung in Früchten findet nach TSCHIRCH eine chemische Veränderung der Mittellamellensubstanz statt, die sich am besten durch die Löslichkeit in kochender 35—65%iger Rohrzuckerlösung sicherstellen läßt, in der das intakte Protopektin unlöslich ist. Auch gehen dann die charakteristischen Farbenreaktionen verloren. Die Pektinbildung findet stets auf Kosten des Calciumpektates der Mittellamellen statt. MANGIN weist die Pektinsäure nach, indem die Schnitte mit Alkohol-Salzsäure: 1 Teil HCl, 3 Teile Alkohol, behandelt werden, wodurch das Pektat zersetzt wird, sodann wäscht man mit Wasser aus und färbt die Schnitte mit Naphthylenblau. Die fast farblosen Zellmembranen zeigen nun an ihrem äußeren Kontur stärker gefärbte Vorsprünge, welche meist rahmenartig die Oberfläche der Zellen bedecken. Setzt man den Schnitten nun Ammoniumoxalat zu, so trennen sich die Zellen, und die aus Pektinsäure bestehenden gefärbten Vorsprünge lösen sich auf. In den jungen Zellmembranen liegt nach MANGIN wahrscheinlich eine Verbindung von Pektose mit Cellulose vor, die durch Säureeinwirkung unter gleichzeitiger Bildung von Pektinsäure gespalten wird. Der Übergang von Pektose in Pektinsäure vollzieht sich durch Alkalien und Säuren ungemein leicht. Wenn die Gewebe älter werden, und sich Intercellularräume bilden, so nimmt die Menge des Calciumpektates immer mehr zu, die Mittellamelle verliert gänzlich ihren Cellulosegehalt und es lagert sich in ihr pektinsaurer Kalk als unregelmäßige Masse knöpfchen- oder stäbchenartiger Bildungen ab. Auch die Interzellularen werden durch ein dünnes Häutchen von Pektat ausgekleidet. Gegen die Auffassung, daß Calciumpektat der wesentliche Bestandteil der Mittellamellen sei, hat sich jedoch DEVAUX (4) gewendet und hervorgehoben, daß die Löslichkeitsverhältnisse der veränderten Pektose ganz dieselben sind, wie jene der Pektinsäure. MANGIN habe sich auf die unzutreffende Ansicht von FRÉMY gestützt, daß Pektose durch Säuren in der Kälte nicht angegriffen werde. Die Mittellamellen verschiedener Gewebe sind in der Tat recht ungleich gut löslich und die Säurewirkung ist, ähnlich wie bei Esterspaltungen, längere Zeit hindurch nötig, so daß es sich nicht um die rasche Zerlegung eines Kalksalzes handeln dürfte. DEVAUX hält auch die Pektosen der verschiedenen Pflanzen und Gewebe für differente Stoffe einer Gruppe von Membranbestandteilen. MANGIN weist Pektose dadurch nach, daß er die Schnitte mit Alkohol-Salzsäure und dann mit Ammoniumoxalat behandelt und, um die Pektose weniger löslich zu machen, die Schnitt mit Kalkwasser behandelt. Dann wird abfiltriert, der Rückstand 1—2 Minuten

1) Dies war schon SCHLOESING bekannt: GRANDEAU, Analys. des Mat. Agricol, 2. Ed., p. 350 (1883). — 2) E. ROSENBERG-HEIN, Diss. (Bern 1908). — 3) Bezüglich Gummi vgl. BORESCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *117*, I, 32 (1908) [Bromeliaceen]. — 4) H. DEVAUY, Soc. Linn. Bordeaux (4. Mars 1903); Soc. Phys. Natur. Bordeaux (6), *3* (1903).

mit Kupferoxydammoniak bebandelt, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Man sieht nun nach Färbung mit Jodphosphorsäure die Zellen von einer farblosen offenbar cellulosefreien Haut umgeben, im Zellumen aber befinden sich Körnchen aus Cellulose. Die Häute färben sich nun mit den pektinfärbenden Mitteln.

van Wisselingh (1) fand, daß die pektinhaltigen Membranen nach der Behandlung mit Glycerin bei 300° nichts mehr von diesen Stoffen enthalten. Wurde von der Glycerinprobe mit Kupferoxydammoniak behandelt, so blieb in der Regel fast nichts mehr von den Schnitten übrig. van Wisselingh meint, daß in den Zellmembranen der Rübe außer Cellulose noch mindestens zwei andere Stoffe vorkommen dürften. Der eine ist mit Rutheniumrot stark färbbar und wird in der Glycerinprobe schon bei 200° zerstört, der andere, welcher sich besonders in der Mittellamelle und in den Verdickungen der Zellecken findet, ist in schwach angesäuertem Methylenblau oder in Bayers „Brillantblau extra grünlich" stark färbbar, und wird erst bei 250° zerstört. Pektinmembranen speichern nach Devaux (2) stark Metallbasen aus Metallsalzlösungen.

Anhang: Mangins Callose. Mangin (3) hat auch die Substanz der Auflagerungen an den Siebplatten im Herbst und in obliterierten Siebröhren einem genauen Studium unterzogen und deren Hauptbestandteil als Callose beschrieben. Die Callusmassen sind in Kupferoxydammoniak unlöslich, selbst nach vorheriger Behandlung mit Säure, sie geben keine Chlorzinkjodreaktion, sind leicht löslich in 1% NaOH, kalter H_2SO_4, $CaCl_2$, $SnCl_2$, quellbar in Ammoniak, unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. Die Pektinfärbemittel versagen. Lebhafte Tinktion erfolgt durch Corallinsoda, Anilinblau und verwandte Farbstoffe, nach Tswett (4) auch durch die Oxydationsprodukte aus ammoniakalischer Resorcinlösung („Resoblau"). Die Callose darzustellen gelang Mangin nicht. Moore (5) vertrat die abweichende Anschauung, daß der Callus der Cucurbita-Siebröhren aus Eiweißstoffen bestehe, und die Proteinreaktionen, wenngleich träge, damit zu erhalten seien. Entschieden wurde diese Angelegenheit bisher nicht. Auf Grund der erwähnten Färbungsresultate hält Mangin dafür, daß Callose ein im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Stoff sei. Sie soll in Cystolithen vorkommen, in den Zellen, welche an den Wundkork angrenzen, ferner sollen die stark lichtbrechenden Membranverdickungen bei Pollenmutterzellen aus Callose bestehen, sodann auch die Pfropfen in Pollenschläuchen, deren callusartige Beschaffenheit schon von Degagny (6) hervorgehoben worden ist. Auch bei Pilzen soll Callose verbreitet vorkommen. Für Callose charakteristisch ist häufig die rasche Verquellung und Lösung in Wasser. Natürlich ist diese Substanz ganz hypothetisch, und es läßt sich nicht im entferntesten sagen, wie viele und welche Membranstoffe den erwähnten Befunden entsprechen. Für die Pilze ist jedoch bereits durch Wisselingh erwiesen, daß oft der angeblichen „Callose" nicht anderes als Chitin entspricht. Der Siebröhrencallus ist nach Wisselingh durch Glycerin auch bei 250° nicht zerstörbar, und so dürfte die oben erwähnte mit Brillantblau tingierbare Substanz de Mittellamelle des Rübenparenchyms mit dem Callusstoff nichts zu tun haben.

---

1) C. van Wisselingh, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 629 (1898). Pektin in der Membran von Endodermiszellen: Vidal, Journ. de Botan., *10*, 236 (1896). — 2) Devaux, Botan. Zentr., *90*, 8 (1902). — 3) Mangin, Compt. rend., *110*, 644 (1890); *112*, 645; *115*, 260 (1892); Bull. Soc. Bot., *38* (1891); *39*, 260 (1892). Mikrochemisches: O. Tunmann, Pflanzenmikrochemie (Berlin 1913), p. 556. — 4) Tswett, Compt. rend., *153*, 503 (1911). — 5) Moore, Journ. Linn. Soc., *27*, 501 (1891). — 6) Ch. Degagny, Comp. rend., *102*, 230 (1886).

§ 8.
Gummibildung in Zellmembranen.

Die als Gummi zusammengefaßten Pflanzenprodukte und Sekrete, welche im Leben der Gewächse teils als Wundverschluß, Obliterationspfropfen, teils als pathologische Stoffwechselprodukte entstehen, sind im Wesen wohl immer als Erzeugnisse der Zellmembranen bestimmter Gewebekomplexe, wie des Markparenchyms oder des Parenchyms von Rinde und Holz, aufzufassen, wenngleich bestimmte Veränderungen des Zellinhaltes, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, die stoffliche Zusammensetzung der Gummimassen beeinflussen können. Bekannt ist die sehr deutliche Zellstruktur im Tragantgummi, welche klar zeigt, daß das Gummi aus verquollenen Zellmembranen besteht [MOHL 1857 (1)].

Ähnliche Strukturen konnte WIESNER (2) im Gummi von Moringa pterygosperma und Cochlospermum gossypium entdecken. Schon KARSTEN, TRÉCUL und WIGAND wiesen in der Folge auf die Wahrscheinlichkeit der Gummibildung aus den Zellmembranen hin (3), ebenso FRANK und PRILLIEUX (4) sowie J. MOELLER (5), während wir weniger zutreffenden Anschauungen bei BOEHM und bei GAUNERSDORFER begegnen (6). Eine richtige Schilderung der Gummibildung im Holze und deren biologischer Bedeutung als Wundsekret und Verschlußmittel hat FRANK (7) geliefert. Die Einwände, welche HÖHNEL (8) gegen die Entstehung von Gummi aus Zellmembranen erhob, wonach das Volum der ausgeschiedenen Massen weitaus die Mengen der an Ort und Stelle vorhandenen Zellhautmaterialien übersteige, wurden bereits in der ersten Auflage dieses Buches (Bd. I, p. 554) mit der Bemerkung entkräftet, daß es sich bei der Gummosis um pathologische Hyperplasie handelt. Dies ist seither besonders durch die Untersuchungen von MIKOSCH (9) über die Bildung des Kirschgummis bestätigt worden, in denen es sich deutlich ergab, wie zunächst im cambialen Gewebe die Membranen in hyperplastischer Weise in Gummi übergehen und dann auch ein Teil der löslichen Gummibestandteile durch Veränderungen im Zellinhalte erzeugt wird. HERRMANN (10) hat für das Wundgummi, das sich im Kernholze der Rotbuche bildet, eine Entstehung aus Stärke ohne Beteiligung der Membranen anzunehmen gesucht. In der von VOGL und von GR. KRAUS vertretenen Ansicht, daß das Gummi

---

1) MOHL, Botan. Ztg. (1857), p. 32. Tragantbildung: LUTZ, Compt. rend., *150*, 1184 (1910). — 2) WIESNER, Techn. verwendet. Gummiarten u. Harze, p. 15, 50, 51 (1869). JADIN u. BOUCHER, Compt. rend., *146*, 647 (1908). — 3) KARSTEN, Botan. Ztg. (1857), p. 313. TRÉCUL, Compt. rend. (1860), p. 621. WIGAND, Jahrb. wiss. Botan., *3*, 136. — 4) A. B. FRANK, Ebenda, *5*, 25. PRILLIEUX, Compt. rend., *78*, 135 u. 1190 (1874); Ann. Sci. Nat. (6), *1*, 176 (1875). — 5) J. MOELLER, Sitz.ber. Wien. Ak., *72* (1875). — 6) J. BOEHM, Botan. Ztg. (1879), p. 229. MERCADANTE, Ber. Chem. Ges., *9*, 83 (1876). GAUNERSDORFER, Sitz.ber. Wien. Ak., *85*, I, 9 (1882). — 7) FRANK, Ber. Botan. Ges., *2*, 321 (1884). Auch SAVASTANO, Compt. rend., *99*, 987 (1884). A. MEYER, Ber. Botan. Ges., *2*, 375 (1884). C. KRAUS, Ebenda, Generalversamml.heft, p. LIII. TEMME, Landw. Jahrb., *14*, 465 (1885). REICHELT, Pomolog. Monatsh. (1887), p. 269. GUIGNARD u. COLIN, Bull. Soc. Bot., *35*, 325 (1888). A. WIELER, Just Jahresber. (1892), *II*, 230 (Gefäßverstopfungen). L. LUTZ, Bull. Soc. Bot., *42*, 467 (1895); Journ. de Bot., *11* (1897). J. GRÜSS, Bibliotheca botan., XXXIX (1896). BUSSE, Potoniés naturwiss. Ztsch. (1901). (Ameisenbohrstiche als Ursache der Sekretion des arabischen Gummi von Acacia Verek.) HANAUSEK, Ber. Botan. Ges., *20*, Generalversamml.heft, p. 81 (1902). G. DELACROIX, Compt. rend., *137*, 278 (1903). — 8) F. v. HÖHNEL, Ber. Botan. Ges., *6*, 156 (1888). — 9) K. MIKOSCH. Sitz.ber. Wien. Ak., *115*, I, 911 (1906). — 10) HERRMANN, Schrift. Naturforsch. Ges. Danzig, *11*, 77 (1905).

aus dem Siebröhreninhalte stammt, ist augenscheinlich der äußerlichen Ähnlichkeit des Siebröhrensaftes und des Gummisekretes eine zuweitgehende Bedeutung beigelegt worden (1).

Wenn auch die Hauptmasse des Gummis aus Membranstoffen hervorgeht, so mischen sich doch Stoffe, welche aus dem Zellinhalte der in Gumosis übergegangenen Zellen stammen, in oft sehr charakteristischer Weise, bei. So findet man in Gummidrusen veränderte Stärkekörner, häufig gebräunt, und von besonderem Interesse ist der stets zu konstatierende Stickstoffgehalt aller bisher daraufhin untersuchter Gummiarten, der etwa 1—2 % beträgt (2). TSCHIRCH und STEVENS (3) fanden, daß der Stickstoff der Gummiarten in einer Form vorkommt, in der er durch die bekannte LASSAIGNEsche Probe nicht nachweisbar ist. Hingegen kann man nach Kochen von Gummi mit Kalilauge Pyrrolentwicklung feststellen. Die diesem Verhalten zugrundeliegende Substanz ist bisher nicht bekannt. Verschiedene Enzyme fehlen nach vielen Untersuchungen (4) in Gummi niemals, besonders ist Diastase und Peroxydase immer vorhanden, ferner ist wahrscheinlich Amygdalase oder Emulsin ein häufiges Gummienzym. In Moringagummi wurde auch Myrosin gefunden.

Die Chemie der Gummiarten wurde schon von FOURCROY und VAUQUELIN (5) zu Ende des 18. Jahrhunderts in Angriff genommen, und letzterer wies bereits den Charakter des arabischen Gummi als organisches Kalksalz nach. Es wurde auch die Entstehung von Schleimsäure bei der Oxydation mancher Gummiarten mit Salpetersäure bekannt (LAUGIER). JOHN (6) nannte die Substanz des Pflaumengummis Cerasin. GUÉRIN (7) wollte die Schleimsäurebildung als charakteristisches Merkmal der Gummiarten hinstellen, und drei, fortan lange Zeit aufrecht erhaltene Gummispezies unterscheiden: Arabin, Bassorin und Cerasin. Aber schon BERZELIUS (8) hob hervor, daß diese auf die Löslichkeitsverhältnisse basierte Einteilung zu keinem tieferen Einblick in die chemische Beschaffenheit der Gummiarten führe. NEUBAUER (9) zeigte 1857, daß das Arabin die Eigenschaften einer Säure besitzt.

Die neueren chemischen Studien über die Gummiarten lassen die Meinung begründet erscheinen, daß es sich um Stoffe handelt, welche einige Analogien mit Pektinstoffen zeigen und ebenso wie diese, einerseits Zucker, andererseits Kohlenhydratsäuren bei der Hydrolyse liefern.

Die Gummimassen, welche mit geringen Mengen von Mineralsalzen, Gerbstoffen und anderen aromatischen Substanzen, wie Hadromal, ferner

1) A. VOGL, Pharmakognosie (1880), p. 384. GR. KRAUS, Sitz.ber. Naturf. Ges. Halle (23. Febr. 1884). WIESNER, Rohstoffe, 2. Aufl., *1*, 69 (1900). — 2) E. MEININGER, Arch. Pharm., *248*, 171 (1910). — 3) TSCHIRCH u. STEVENS, Pharm. Zentr.halle (1905), p. 501. STEVENS, Amer. Journ. Pharm., *77*, 255 (1905). — 4) WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *92*, 40 (1885). BÉCHAMP, Bull. Soc. Chim. (3), *9*, 453 (1890). F. REINITZER, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 453 (1890); *61*, 352 (1909). LUTZ, Beihefte bot. Zentr., *6*, 368 (1896). VOLCY-BOUCHER, Bull. Sci. Pharm., *15*, 394 (1908). V. GRAFE, Wiesner-Festschr. (1908), p. 253. — 5) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. de Chim., *6*, 178 (1790). VAUQUELIN, Ebenda, *54*, 312 (1805). Auch A. LAUGIER, Ebenda, *72*, 81 (1809); Gilbert Ann., *42*, 228 (1812). — 6) JOHN, Schweigg. Journ., *6*, 374 (1812). — 7) GUÉRIN, Ann. de Chim. et Phys. (2), *49*, 248 (1832); Schweigg. Journ., *65*, 220 (1832); Pogg. Ann., *29*, 50 (1833). Schon CHEVREUL hatte den Hauptbestandteil des arabischen Gummi als „Arabin" bezeichnet. — 8) BERZELIUS, Jahresber., *13*, 276 (1834); Ann. de Chim. et Phys. (2), *59*, 103 (1835). Über Elementaranalysen von Gummi: C. SCHMIDT, Lieb. Ann., *51*, 29 (1844). Wundgummi: BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys. (3), *17*, 347 (1846). — 9) C. NEUBAUER, Lieb. Ann., *102*, 105 (1857).

mit Farbstoffen, Zucker, Amylum, Enzymen usw. einschließen, sind manchmal in Wasser in jedem Verhältnis zu kolloidalen Flüssigkeiten löslich, wie viele Acaciengummen, manchmal nur teilweise löslich, manchmal, wie Kirschgummi und Tragant, in kaltem Wasser nur quellbar. In reinstem Zustande bilden sie farblose amorphe, selten optisch anisotrope (1) Massen. Die Lösungen sind immer optisch aktiv, je nach der Natur des Gummis links- oder rechtsdrehend. Sie pflegen schwach sauer zu reagieren. Schon 52% Alkohol löst kein Gummi auf. In wässeriger Chloralhydratlösung wird Gummi sowie Stärke gelöst (2). Mit Ammoniumsulfat läßt sich wohl Tragantschleim, nicht aber arabisches Gummi aussalzen (3). Mit Salzsäure angesäuerte Gummilösungen geben auf Alkoholzusatz einen dichten weißen Niederschlag. Von Natronlauge werden auch diejenigen Gummiarten gelöst, die in Wasser nur quellen. Kupferoxydammoniak hat nur unbedeutende Lösungswirkung. Die Cellulosejodreagentien geben mit Gummen keine blaue Färbung. NESSLERS Reagens erzeugt einen grauen Niederschlag in arabischem Gummi (4). Basisches, nicht aber neutrales, Bleiacetat fällt Gummilösungen. Gereinigtes Gummi entspricht einem Vielfachen der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Als hydrolytische Abbauprodukte erscheinen bei den Gummiarten sehr gewöhnlich Galactose und Arabinose (5). Diese beiden Zucker entstehen aus Pfirsichgummi nach STONE (6), Pfirsichgummi und Pflaumengummi nach BAUER (7), aus Aprikosengummi nach LEMELAND (8), Mandelgummi nach HUERRE (9), Rübengummi nach LIPPMANN (10), Weingummi (11) und Acaciagummiarten (12). MEININGER (13) erhielt aus dem Gummi von Acacia pycnantha Bth. 58,61 % Galactose und 16,98 % Arabinose, von Acacia horrida W. 36 % Galactose und 36,5 % Arabinose mit 2,83 % Methylpentose, von Acacia arabica W. 50,43 % Arabinose, 21,85 % Galactose und keine Methylpentose. Nach demselben Autor liefert das Gummi von Melia Azadirachta 11,11 % Galactose und 26,27 % Arabinose. Gummi von Mangifera indica lieferte gleichfalls Galactose und Arabinose (14), desgleichen das Gummi von Feronia elephantum 35,56 % Arabinose und 42,66 % Galactose (15), dasjenige der Meliacee Khaya madagascariensis 48,4 % Galactose und 31,38 % Arabinose (16), nach SCHIRMER (17) das Gummi von Anogeissus latifolius Wall. 26,25 % Araban und 16,44 % Galactan nebst 7,64 % Methylpentosan, das Gummi von Odina Wodier 19,17 % Araban und 36,4 % Galactan. Nach BAUERS Beobachtung und nach der genauen Untersuchung von KILIANI kann man aus Kirschgummi vorteilhaft Arabinose gewinnen (18). Die genaue Vorschrift ist in der

1) Vgl. WIESNER, Rohstoffe, l. c. p. 55. — 2) R. MAUCH, Diss. (Straßburg 1898). — 3) J. POHL, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 155 (1889). — 4) VAMVAKAS, Ann. Chim. analyt. appl., *12*, 12 (1907). — 5) Ältere Lit. hierzu: BÉCHAMP, Journ. Pharm. et Chim. (4), *27*, 51 (1878). CLAËSSON, Ber. Chem. Ges. (1881), p. 1270. KILIANI, Ebenda, *15*, 34 (1882). MUNTZ, Compt. rend., *102*, 624, 681 (1886). — 6) W. E. STONE, Ber. Chem. Ges., *23*, 2574 (1890). — 7) R. W. BAUER, Landw. Versuchsstat., *35*, 33 u. 215 (1888). — 8) P. LEMELAND, Journ. Pharm. et Chim. (6), *21*, 443 (1905). — 9) HUERRE, Ebenda, *27*, 561 (1908). — 10) LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *14*, 1509 (1881); *23*, 3564 (1890). — 11) NIVIÈRE u. HUBERT, Chem. Zentr. (1896), *I*, 898. — 12) MARTINO, Just Jahresber. (1894), *II*, 415. HEFELMANN, Chem. Zentr. (1901), *II*, 195. STONE, Amer. Chem. Journ., *17*, 196 (1895). STUHLMANN, Der Pflanzer (1905), p. 353. — 13) E. MEININGER, Arch. Pharm., *248*, 171 (1910). — 14) LEMELAND, Journ. Pharm. et Chim. (6), *19*, 584 (1904). — 15) LEMELAND, Ebenda (16. März 1906). — 16) GÉRARD, Bull. Sci. Pharm., *18*, 148 (1912). — 17) SCHIRMER, Arch. Pharm., *250*, 230 (1912). — 18) BAUER, Journ. prakt. Chem., *30*, 379; *34*, 46. SACHSSE u. MARTIN, Phytochem. Untersuch. (1880), p. 72, hatten die Arabinose aus Kirschgummi für eine besondere Zuckerart „Cerasinose" erklärt. KILIANI, Ber. Chem. Ges., *19*, 3030 (1886).

Arbeit KILIANIS enthalten. Der Gehalt an Arabinose und an Galactose stehen, wie CLAËSSON feststellte, in gegensätzlichem Verhältnisse zueinander, so daß jene Gummiarten, die reichlich Schleimsäure liefern, nur wenig Arabinose ergeben. Manche Gummiarten liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure nach KENT und TOLLENS oder nach MAUMENÉ (1) außerordentlich viel Schleimsäure, nach KILIANI bis 38 %. Es entsprechen 75 Teile der gefundenen Schleimsäure 100 Teilen der ursprünglichen Galactose.

Unter den Hydrolysenprodukten von Tragantgummi fanden WIDSOE und TOLLENS (2) außer Arabinose noch Xylose auch etwas Fucose. Aber nach WINTERSTEIN (3) liefert auch das Chagualgummi außer Galactose noch Xylose, ebenso das tragantartige Gummi von Cochlospermum gossypium nach ROBINSON (4) und es dürften andere Fälle dieser Art noch zu erwarten sein. Tragantgummi gibt nach EMERY (5) beim Kochen am Rückflußkühler etwas Essigsäure; das Gummi aus Cochlospermum und Sterculia liefern davon viel mehr.

Zum Pentosennachweise benutzt man bei Gummiarten, wie sonst, die TOLLENSsche Phloroglucinprobe oder die blauviolette Reaktion mit Orcin und Salzsäure (6). Die quantitativen Methoden sind, wie oben beschrieben, ebenfalls anwendbar. Die Arabinose wurde durch Säurehydrolyse des arabischen Gummis zuerst von GUÉRIN-VARRY erhalten, von SCHEIBLER benannt und durch CLAËSSON von der Galactose genau auseinandergehalten. Ihre Natur als Pentose erkannte KILIANI. Selbst für Acaciengummen schwanken, wie oben ersichtlich, die relativen Pentosen- und Galactosemengen beträchtlich. Von den gewöhnlichen Handelsgummen liefert Kirschgummi 45,62 % (GÜNTHER) bis 59,05 % Arabinose (FLINT und TOLLENS), Tragant 37,28 % Pentosen, arabisches Gummi 27,9 %.

Nun liefern aber die Gummiarten außer Hexose und Pentose stets Säuren bei der Hydrolyse, um deren Studium sich besonders O'SULLIVAN (7) Verdienste erworben hat. Diese Säuren, die man als Gummisäuren zusammenfassen kann, sind noch sehr unzureichend bekannt. Es soll sich um isomer nach der Formel $C_{23}H_{38}O_{22}$ zusammengesetzte Stoffe handeln, oder auch um solche, welche sich durch die Differenz $C_6H_{10}O_5$ von dieser Formel unterscheiden. O'SULLIVAN hat Gummisäuren aus arabischem Gummi und aus Geddagummi isoliert. Wahrscheinlich sind diese Gummisäuren im natürlichen Gummi als Ester von fünf- und sechswertigen Zuckern resp. von diesen abstammenden Kohlenhydraten vorhanden. NEUBAUERS Arabinsäure wäre nach O'SULLIVAN ein Arabinoseester von verschiedenen Arabinosesäuren. Im Geddagummi handelt es sich um Galactoseester verschiedener Geddinsäuren $C_{23}H_{38}O_{22}$. Im Tragant sollen Xylanester und Bassorinsäuren zugegen sein. Aus dem Gummi von Cochlospermum gossypium gab ROBINSON eine besondere Säure an, die Gondasäure $C_{23}H_{36}O_{22}$.

---

1) MAUMENÉ, Bull. Soc. Chim. (3), *9*, 138. — 2) WIDSOE u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *33*, 132 (1900). Ferner HILGER u. DREYFUS, Ebenda, 1178 (1900). GIRAUD, Compt. rend., *80*, 477 (1875), hatte den Hauptbestandteil als Pektin bezeichnet. — 3) WINTERSTEIN, Ber. Chem. Ges., *31*, 1571 (1898). — 4) H. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *89*, 1496 (1906). — 5) EMERY, Journ. Industr. and Engin. Chem., *4*, 374 (1912). — 6) Vgl. REICHL, Dinglers polytechn. Journ., *235*, 232; Ztsch analyt. Chem., *19*, 357 (1880). REINITZER, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 453. — 7) C. O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. (1884), *1*, 41; Ber. Chem. Ges., *17*, Ref. 170 (1884); Chem. Zentr. (1890), *I*, 584; (1892), *I*, 1029; Ber. Chem. Ges., *25*, Ref. 370 (1892); Chem. News, *64*, 271 (1891); Journ. Chem. Soc. (1891), *1*, 1029; Proc. Chem. Soc., *17*, 156 (1901); Chem. Zentr. (1901), *II*, 196.

MANGIN (1) brachte die Gummibildung mit den Pektinstoffen der Zellmembranen in Zusammenhang. Es wäre die Gummosis nach solchen Vorstellungen gewissermaßen eine pathologische Mehrproduktion pektinartiger Substanzen. Doch sind leider die chemischen Kenntnisse von Pektin und Gummi viel zu gering, als daß diese Möglichkeit näher erwogen werden könnte. Bemerkt sei die Angabe von BORESCH (2) bezüglich des Gummiflusses der Bromeliaceen, daß sich dieses Gummi mit Rutheniumrot färbt und membranogene Entstehung anzunehmen ist. Daß Enzyme bei der Bildung der Gummimassen aus Substanzen der Zellhaut mitwirken, ist eine durchaus diskutable Vorstellung. Zuerst hat WIESNER (3) derartige Ansichten vertreten, wenngleich die hierbei herangezogenen Tatsachen anders gedeutet werden müssen. Später haben GARROS sowie LUTZ die Existenz eines Gummifermentes zu erweisen gesucht (4), doch ist bisher über die fragliche „Gummase“ etwas sicheres nicht bekannt. GRÜSS (5) läßt bei der Gummibildung ein zellwandlösendes Enzym, Cytase und ein koagulierendes Enzym, Cytokoagulase, an den Hemicellulosen der Zellhäute eine gegensinnige Wirkung entfalten, wobei sich in einer Verschleimung der Wände das Überwiegen der Cytasewirkung zeigt. Das von GRAFE (6) so genannte Gummiferment soll ein dextrinbildendes, aber nicht stärkeverzuckerndes Enzym sein, dessen Mitwirkung an der Gummibildung durchaus unerwiesen ist. GRÜSS macht mit Recht darauf aufmerksam, wie stark Enzyme verschiedenster Art durch Gummi adsorbiert werden.

Der Prozeß der Gummibildung ist kausal besonders an den Amygdaleen oft untersucht worden. RUHLAND fand, daß außer Verletzungen noch Sauerstoffzutritt den Prozeß sehr fördert (7). Nach SORAUER (8) wird der Gummifluß nach Frostwirkungen an Kirschbäumen durch Phloroglucinanhäufung erheblich gefördert, durch Gerbsäure aber gehemmt. Man kann reichlichen Gummifluß durch Applikation verschiedener Stoffe, wie Oxalsäure, die man in Glasröhrchen gefüllt in die Wunde einführt, oder Ammoniumsulfat, nach SORAUERS Erfahrungen hervorrufen. Auch BEIJERINCK fand reichlichen Gummifluß aus vergifteten Wunden bei Amygdaleen (9). Früher hatte derselbe Autor (10) für die Entstehung des Acaciengummis Pilze, eine Pleospora, und für die Bildung des Kirschgummis ein Coryneum verantwortlich gemacht. Es könnte möglicherweise aber erst die durch den Parasiten bedingte Nekrose der Zellen zu der Gummosis führen. Nach PRILLIEUX und DELACROIX (11) soll der Gummifluß der Weinrebe bakteriellen Ursprunges sein, doch hat RATHAY (12) dargelegt, daß diese Erkrankung gewiß eine andere Ätiologie besitzt. R. GREIG SMITH (13) hat speziell die Gummosis

---

1) MANGIN, Journ. de Botan. (1893), p. 34 des Separ. — 2) K. BORESCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *117*, I (1908). — 3) WIESNER, Ebenda, *92*, 40 (1885). Hierzu REINITZER, l. c. (1889). — 4) F. GARROS, Bull. Soc. Chim. (3), *7*, 625 (1892). L. CH. LUTZ, Thèse (Paris 1895). — 5) J. GRÜSS, Jahrb. wiss. Botan., *47*, 393 (1910). — 6) V. GRAFE, Festschr. f. Wiesner (1908), p. 253; Abderhaldens biochem. Handlexikon, *2*, 16 (1911). Hierzu REINITZER, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 352 (1910). — 7) W. RUHLAND, Ber. Botan. Ges., *25*, 302 (1907); *24*, 393 (1906). — 8) P. SORAUER, Landw. Jahrb., *39*, 259 (1910); *41*, 131 (1911); *42*, 719 (1912); Verh. Naturf. Ges. (1910), II, *1*, 135. — 9) BEIJERINCK u. RANT, Zentr. Bakt. II, *15*, 366 (1905). — 10) BEIJERINCK, Botan. Ztg. (1884), p. 135. — 11) PRILLIEUX u. DELACROIX, Compt. rend., *118*, 1430 (1894). — 12) E. RATHAY, Zentr. Bakt. II, *2*, 620 (1896). MANGIN, Compt. rend., *119*, 514 (1895). Gummosis von Citrus u. Prunus: BUTLER, Ann. of Botan., *25*, 107 (1911). — 13) R. GREIG SMITH, Zentr. Bakt. II, *10*, 61; *11*, 698 (1903); *15*, 380 u. 796 (1906); Botan. Zentr., *104*, 123, 172, 292; Pharm. Praxis, *5*, 113 (1906); Journ. Soc. Chem. Ind., *23*, 972 (1904).

der Acacien auf die Schleimbildung durch einige Bacterienformen zurückgeführt; das Bact. acaciae und metarabinicum sollen auch auf künstlichem Nährboden denselben Gummischleim liefern wie er den Verletzungen der Zweige entströmt. Doch dürfte es jedenfalls zu weit gegangen sein, die Gummosis der Zellwände bei dem Prozesse der Gummibildung in ihrer Bedeutung ganz in den Hintergrund zu stellen.

Das im Wundgummi des Holzes häufig zu beobachtende Vorkommen von Hadromal, des aromatischen Aldehydes der verholzten Zellmembranen, ist durch die Phloroglucinreaktion leicht zu zeigen (**1**). Die Reaktion tritt bereits in der Kälte ein und ist schon deshalb mit der Pentosenreaktion nicht zu verwechseln.

Die Gummiarten, welche in den gummiharzartigen Sekreten der Umbelliferen, Burseraceen, Clusiaceen und anderen Gruppen vorkommen, sind noch nicht in wünschenswertem Maße untersucht worden. Eine Übersicht über die einschlägigen Tatsachen hat TSCHIRCH gegeben (**2**). KÖHLER (**3**), der das Myrrhengummi untersuchte, fand bei der Hydrolyse desselben zum größten Teile Arabinose, etwas Galactose und angeblich auch Glucose. FRISCHMUTH (**4**) gibt als Hydrolysenprodukte des Gummi Ammoniacum Galactose, Arabinose und wahrscheinlich Mannose an. Bezüglich der Ausbildung des Gummis in solchen Sekreten hat TSCHIRCH (**5**) an jungen Gummigängen der Tiliaceen und Sterculiaceen die Erfahrung gemacht, daß zunächst im Zellinhalte Gummischleim auftritt, und die Membranen erst später in Gummosis übergehen. Auch an der Samenschale von Kakao hat TSCHIRCH (**6**) einschlägige Studien angestellt.

§ 9.

Benzolderivate als Zellhautbestandteile.

Abgesehen von dem in den Zellmembranen der Gefäße und der meisten anderen Holzelemente, in vielen Bastfasern, Korkzellen, Collenchymzellen usw. zu beobachtenden Hadromal, welches in einem der nächsten Paragraphen seine Würdigung finden soll, sind hier und da, nach dem Ausfalle der MILLONschen Reaktion zu urteilen, in Zellmembranen phenolartige Substanzen angetroffen worden, deren Natur aber noch gänzlich unerforscht ist. Rotfärbung von Zellmembranen durch das MILLONsche Reagens wurde durch WIESNER (**7**) und KRASSER (**8**) bei einer ziemlich großen Anzahl unverholzter pflanzlicher Gewebe angetroffen, und KRASSER machte speziell auf das Blattparenchym vieler Bromeliaceen in dieser Hinsicht aufmerksam; allerdings deuteten diese Autoren die MILLONsche Reaktion als Eiweißreaktion. FISCHER (**9**), welcher die letztere Ansicht ablehnte, vermochte die chemische Natur des fraglichen Membranstoffes nicht festzustellen, und auch CORRENS (**10**), welcher an Tyrosin dachte, konnte für seine Meinung entscheidende Beweise nicht beibringen. Die Färbung der Membranen ist unverändert

---

1) V. HÖHNEL, Botan. Ztg. (1882), p. 180. TEMME, l. c. (1885). — **2**) A. TSCHIRCH, Die Harze u. Harzbehälter, 2. Aufl. (1906), p. 330. — **3**) O. KÖHLER, Arch. Pharm., *228*, 291. — **4**) FRISCHMUTH, Just Jahresber. (1897), *II*, 108; Chem. Zentr. (1897), *II*, 979, 1078; (1898), *I*, 36. — **5**) TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *6*, 5 (1888). — **6**) TSCHIRCH, Arch. Pharm. (1887). SZABO, Just Jahresber. (1881), *I*, 424. MAIDEN, Pharm. Journ. (1892), p. 442. Schleimzellen von Marchantia: PRESCHER, Sitz.ber. Wien. Ak., *86*, I, 132 (1882). Cacteenschleimzellen: LONGO, Just Jahresber. (1896), *I*, 482. — **7**) WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *93*, I, 17 (1886); Ber. Botan. Ges., *6*, 33, 187 (1888). — **8**) KRASSER, Ebenda, *94*, 118 (1886); Botan. Ztg. (1888), p. 209. — **9**) A. FISCHER, Ber. Botan. Ges., *5*, 423 (1887); *6*, 113 (1888). **10**) CORRENS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 593, 617 (1894).

erzielbar nach Einwirkung von Eau de Javelle, 1—2%iger Kalilauge nach 12tägiger Einwirkung, konzentrierten Säuren, Äther, Chloroform, Glycerin-Pepsin, Glycerin-Pankreatin. Ich selbst habe die fragliche Substanz nicht untersucht, doch ist an das Vorkommen des anscheinend verwandten Sphagnols bei vielen Moosen zu erinnern [CZAPEK (1)]. Das Bromeliaceengummi gibt die Reaktion nach BORESCH gleichfalls.

Nach SP. MOORE (2) rührt die MILLONsche Reaktion in Zellwänden weder von Eiweiß noch von Tyrosin her; MOORE macht darauf aufmerksam, daß auch Catechin MILLONS Reaktion gibt.

Zum Nachweise aromatischer Bestandteile unverholzter Zellmembranen eignen sich zwei von RACIBORSKI (3) angegebene Reaktionen. Die „Nitritreaktion" besteht in aufeinanderfolgender Behandlung mit $NaNO_2$, H_2SO_4 10%, und 10—20% Na_2CO_3; sie ist die Umkehrung der bekannten Diphenylamin- + H_2SO_4-Probe auf Nitrate. Die „Diazoreaktion" bedient sich einer Diazotierungsmischung; diese wird hergestellt aus 0,2 g p-Nitranilin (oder Sulfanilsäure), mit HCl versetzt, unter Eiskühlung wird $NaNO_2$-Lösung zugefügt, bis die Probe mit Jodkalistärke eben eine Bläuung gibt. Die Lösung darf mit Na_2CO_3 keine Rotfärbung geben.

Ungeklärt sind ferner die Fälle, in welchen Zellmembranen verharzen (Resinosis von Zellmembranen). Nach TSCHIRCH (4) tritt in allen Fällen das Harz erst im Zellinhalte auf und es verfallen die Membranen erst später der Resinosis. Der Chemismus des Vorganges läßt sich nicht näher bestimmen, und die Frage, ob der Prozeß eher als pathologische Steigerung normaler Vorgänge oder als ganz abnormer Fall aufzufassen ist, entzieht sich noch völlig der Erörterung.

§ 10.
Das angebliche Vorkommen von Proteinstoffen in Zellmembranen.

Bei den älteren Pflanzenphysiologen war die Vorstellung sehr verbreitet, daß Eiweißstoff ein Zellenmembranen enthalten sind, undman bezog sich ausschließlich auf den Ausfall bestimmter mikrochemischer Reaktionen. So tat es MULDER (5) in Hinsicht auf die Gelbfärbung mit Salpetersäure, desgleichen MOHL (6), der auch den allmählichen Eintritt von Violettfärbung bei längerer Salzsäureeinwirkung heranzog. SCHACHT (7) hielt das Vorkommen von Proteinstoffen in der Zellwand für eine verbreitete Erscheinung, welche mit Zuckerlösung und Schwefelsäure am leichtesten nachgewiesen werden könne. Auch SCHLEIDEN (8) meint, daß eine grünliche Färbung bei der Jod-Schwefelsäurereaktion eine „Tränkung mit Proteinsubstanzen" anzeige, die in alten Zellen oft so weit gehe, daß die Reaktion goldgelbe Färbung besitze.

Erst HOFMEISTER (9) sprach sich dahin aus, daß die junge Zellwand im Gegensatze zu dem stets eiweißartige Stoffe enthaltenden Protoplasma aus einem stickstoffreien Körper bestehe. Nur bezüglich der cuticularisierten Membranen war HOFMEISTER geneigt, einen Stickstoffgehalt anzu-

---

1) CZAPEK, Flora (1899), p. 381. — 2) SP. MOORE, Journ. Linn. Soc., *29*, 241 (1892). — 3) M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Sci. Cracovie, Juli 1906. — 4) TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *6*, 2 (1888); Angewandte Pflanzenanatomie (1889), p. 216. — 5) MULDER, Physiolog. Chemie (1844), p. 446, 462, 471, 483, 496. — 6) MOHL, Veget. Zelle (1851), p. 31. — 7) SCHACHT, Lehrb. d. Anat. u. Physiol. (1856), p. 34. — 8) SCHLEIDEN, Grundzüge, 4. Aufl. (1861), p. 120. — 9) W. HOFMEISTER, Pflanzenzelle (1867), p. 239.

nehmen. Seither wurde von Eiweiß der Zellmembranen nicht mehr gesprochen, und auch in dem maßgebenden SACHSschen Lehrbuche war nichts mehr hiervon angegeben. Doch tritt hin und wieder bis in die neuere Zeit der Gedanke auf, daß Gelbfärbung mit Jod und H_2SO_4 auf Stickstoffgehalt der Membran schließen lasse.

1886 wurde die Lehre vom Zellhautprotein durch WIESNER wieder aufgenommen, im Zusammenhange mit dessen Vorstellungen von der steten Gegenwart von Protoplasma in Zellhäuten, so lange die Zelle noch lebt (1). Die Kritik (2) hat gezeigt, daß die zur Stütze herangezogenen Reaktionen teils unverläßlich sind, wie die KRASSERsche Alloxanprobe, teils ganz anders zu deuten sind, wie von der MILLONschen Probe dargelegt wurde. Für die Annahme eines Proteingehaltes der Membran von lebenden Zellen besitzen wir daher keinerlei Anhaltspunkte.

§ 11.

Mineralische Einlagerungen in Zellmembranen.

Während sich der Aschengehalt jugendlicher Membranen nicht vom Aschengehalte lebenden Protoplasmas entfernen dürfte, lagern die Zellhäute, wenn sie älter werden, häufig erhebliche Mengen von Mineralstoffen ein, worunter Kalksalze und Siliciumverbindungen eine große Rolle spielen. Dort, wo größere Krystalle ausgebildet sind, wie bei Einlagerung von oxalsaurem Kalk (3) oder wo Inkrustation mit kohlensaurem Kalk vorkommt (4), welche die Cystolithen so ausgeprägt zeigen, kann es sich in diesen Kalkverbindungen sowohl um primäre Ablagerungen handeln als um Umwandlungsprodukte aus anderen organischen Kalksalzen. Man könnte in manchen Fällen besonders daran denken, daß etwa aus pektinsaurem Kalk kohlensaurer Kalk entstehe. Wenn Mineralstoffe der Zellhaut gleichmäßig eingelagert sind, so wird es sich wohl meist um Produkte des regressiven Stoffwechsels handeln, die durch Adsorption festgehalten werden.

Hier und da zeigt innerhalb derselben Zelle die Membran verschiedenartige mineralische Bestandteile. So sind die Brennhaare von Urtica in ihrer Spitze verkieselt, im unteren Teile hingegen mit Kalk inkrustiert (5). Nach LEITGEB (6) sind die Membranen von Acetabularia in den äußeren Schichten mit kohlensaurem Kalk inkrustiert, in den inneren aber besonders mit Oxalat. Durch verdünnte Mineralsäuren lassen sich wohl alle Kalkverbindungen der Membranen in Lösung bringen, und man kann auf diesem Wege die Zellhäute kalkfrei machen. Die Verkieselung der Zellwände wurde zuerst von H. v. MOHL (7) in umfassenden Untersuchungen klargestellt.

---

1) WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *93*, I, 17 (1886); Ber. Botan. Ges., *6*, 33, 187 (1888). KRASSER, Sitz.ber. Wien. Ak., *94*, 118 (1886); Botan. Ztg. (1888), p. 209. — 2) A. FISCHER, Ber. Botan. Ges., *5*, 423 (1887); *6*, 113 (1888). CORRENS, Jahrb. wiss. Botan., *26*, 593, 617 (1894). — 3) Oxalateinlagerungen: SOLMS-LAUBACH, Botan. Ztg. (1871), p. 509. HEIMERL, Wien. Ak., *93*, 231 (1886). — 4) Cystolithen: PAYEN, Compt. rend., *11*, 401 (1840), beschrieb die Inkrustation der von MEYEN (1837) entdeckten „Gummikeulen". HOFMEISTER, Pflanzenzelle (1867), p. 265. K. RICHTER, Sitz.ber. Wien. Ak., *76*, I (1877). KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889), p. 71, 115. ZIMMERMANN, Ber. Botan. Ges. (1890), p. 17 u. 126; Beitr. z. Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle, *3* (1893). GIESENHAGEN, Ber. Botan. Ges., *8*, 74 (1890). MANGIN, Compt. rend., *115*, 260 (1892). Inkrustation von Chara: PAYEN, Ebenda, *17*, 16 (1843). — 5) HABERLANDT, Sitz.ber. Wien. Ak., *93*, I, 124 (1886). — 6) H. LEITGEB, Ebenda, *94*, I (1887). — 7) H. v. MOHL, Botan. Ztg. (1861), Nr. 30 ff.

Der Nachweis von Siliciumverbindungen in Zellmembranen geschieht am einfachsten bei Gegenwart größerer Mengen derselben, durch Veraschen. MILIARAKIS (1) behandelte die Pflanzenorgane nach Veraschung mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und 20%iger Chromsäure; man erhält so reine Kieselskelette des Zellhautgerüstes. Man kann ferner die Gewebe oder deren Asche mit Fluorwasserstoffsäure extrahieren und im Extrakte die Kieselsäure durch den charakteristischen Krystallniederschlag von Kieselfluornatrium erkennen (2).

Nach MILIARAKIS findet die Verkieselung der Zellmembran in den Haaren von Deutzia, Loasa, Urtica erst statt, wenn das Zellwachstum abgeschlossen ist. Sehr auffällig ist u. a. das Vorkommen großmaschiger Kieselsäuremassen im Lumen der Haare von Morus und Broussonetia. Außer den verkieselten Haaren sind bekannte Vorkommnisse die verkieselten Cystolithen. Die von ROSANOFF, TREUB (3) und anderen Autoren bei Palmen, von PFITZER (4) bei Orchideen verbreitet aufgefundenen Deckzellen (Stegmata) sind kleine Zellen in der Umgebung der Bastfasern, deren Inhalt von einem unabhängig von der Zellmembran ausgebildeten Kieselkörper gebildet wird. Nach CARIO (5) entstehen auch die Kieselkörper der Podostemonaceen stets unabhängig von der Zellmembran durch Ausscheidungen im Zellumen.

Mit der Annahme von KOHL (6), daß die Einlagerung der Kieselsäure in die Zellmembran unter Beteiligung des Protoplasmas erfolgt, ist allerdings ein tieferes Eindringen in den Mechanismus des Vorganges noch nicht gegeben.

Die Frage, ob nicht in Zellhäuten organische Siliciumverbindungen vorkommen, hat zuerst LADENBURG (7) im Verfolge seiner Studien über die merkwürdigen Analogien der Verbindungen von Silicium und Kohlenstoff zu beantworten gesucht. Er vermutete, daß auch in der Pflanze gewissen Kohlenstoffverbindungen ähnlich konstruierte Siliciumverbindungen vorkommen; ein beweisendes Resultat ließ sich jedoch nicht gewinnen. W. LANGE (8) fand sich auf Grund seiner Untersuchung über das wässerige Extrakt von Equisetum hiemale zu der Behauptung bestimmt, daß das Silicium in den Zellhäuten nur als sehr verdünnte Kieselsäurelösung vorhanden sein könne.

Wie GÉNEAU DE LAMARLIÈRE (9) beobachtete, geben Zellwände sehr häufig mit salpetersaurer Lösung von Ammoniummolybdat Gelbfärbung, welche sich oft mit dem Vorkommen der Ligninreaktion deckt, ohne jedoch streng an letztere gebunden zu sein. Es könnten für den Ausfall dieser Reaktion sowohl Phosphate als Silicate (Arsenate kommen nicht in Betracht) verantwortlich gemacht werden, und der genannte Forscher läßt es im ganzen auch noch unentschieden, welche Salze die Reaktion bedingen.

---

1) MILIARAKIS, Verkieselung d. Elementarorgane (Würzburg 1884). — 2) MOHL, Botan. Ztg. (1861), p. 97. KOHL, l. c. (1889), p. 226. Über Verkieselung auch ZIMMERMANN, Beitr. Morph. Phys. Pflanzenzelle, I, 306 (1893). HEINRICHER, Ber. Botan. Ges., *3*, 4 (1885). BULITSCH, Just Jahresber. (1893), *I*, 539. — 3) TREUB, Observations sur le Sclérenchyme (1877). — 4) PFITZER, Flora (1877), p. 245. Für Calathea: MOLISCH, Zoolog. bot. Ges. Wien, *37*, 30 (1887). Blattepidermiszellen der Marattiaceen: RADLKOFER, Just Jahresber. (1890), *I*, 344. Ferner SOLLA, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *16*, 50 (1884). — 5) R. CARIO, Botan. Ztg. (1881), p. 25. — 6) F. G. KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889). — 7) A. LADENBURG, Ber. Chem. Ges., *5*, 568 (1872). — 8) W. LANGE, Ebenda, *11*, 823 (1878). — 9) GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Bull. Soc. Bot., *49*, 183 (1902).

Es sei schließlich auf die von DEVAUX (1) näher studierte Erscheinung kurz hingewiesen, daß pflanzliche Zellhäute aus umgebenden Metall-Salzlösungen viele Metalle energisch fixieren; dies erfolgt schon in sehr verdünnten Lösungen. Hierher gehört auch die Beobachtung von MOLISCH, daß sich die Zellmembranen von Elodea bei Kultur in Manganochloridlösung im Lichte durch adsorptives Festhalten brauner kolloidaler Manganverbindungen (Mangansuperoxyde ?) in der Epidermis tiefbraun färben (2).

§ 12.
Verholzte Zellmembranen.

Die Holzsubstanz war bereits in der ersten Entwicklungsperiode der organischen Chemie Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Unter den ersten Elementaranalysen von GAY LUSSAC, THÉNARD, PROUT (3) befanden sich auch solche verschiedener Holzarten. Die Holzsubstanz wurde schlechthin als Holz, ligneux, Holzfaser bezeichnet. CANDOLLE gebraucht die seither usuelle Bezeichnung „Lignin". RASPAIL dachte sich die Gefäßzellwände aus Gummi und Kalk bestehend (4). DECANDOLLE warf die Frage auf, ob nicht das Lignin verschiedener Bäume dieselbe Substanz sei. AUTENRIETH und BAYERHAMMER (5) in Deutschland, BRACONNOT (6) in Frankreich stellten 1819 zuerst aus Holzfaser durch Kochen mit Schwefelsäure Traubenzucker her.

Seit 1838 brachten die Arbeiten von PAYEN (7) wichtige Fortschritte in der Chemie des Holzes. Hierin wurden zahlreiche Elementaranalysen geliefert und gezeigt, wie man durch sukzessive Behandlung des Holzes mit Alkohol, Äther, verdünnter Lauge und Säure einen Rückstand gewinnt, welcher mit Cellulose identisch ist. Die extrahierbaren Stoffe nannte PAYEN „Matières incrustantes". Noch reinere Cellulosepräparate gewann dieser Forscher mit Salpetersäure- und Natronlaugebehandlung des Holzes. Die Versuche, die Inkrusten zu isolieren, waren minder glücklich. Seine „Lignose", „Lignon", „Lignin" und „Lignireose" sind Fraktionen von unkontrollierbaren Gemischen aus Kohlenhydraten und anderen Stoffen. Spätere Arbeiter auf unserem Gebiete, wie BAUMHAUER (8), FROMBERG (9), CHEVANDIER (10), PETERSEN (11) und SCHOEDLER bestätigten die wichtigen Ergebnisse PAYENS vollständig. Ebenso MULDER (12), welcher an den Inkrusten PAYENS Kritik ausübte, jedoch bessere Vorstellnngen als Ersatz nicht geben konnte; MULDER wies auch die Ansicht HARTINGS zurück, wonach die Mittellamelle der Holzzellen Pektinsäure enthält und die äußere Schicht mit Cuticula übereinstimmt. Pektin wurde zu dieser Zeit im Holze übrigens auch von POUMARÈDE und FIGUIER (13) sowie von SACC (14)

1) H. DEVAUX, Compt. rend., *133*, 58 (1901). — 2) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *118*, I (1909). — 3) Vgl. DECANDOLLE, Pflanzenphysiologie, deutsch von RÖPER, *I*, 165. Zur Geschichte der Holzchemie vgl. auch E. SCHULZE, Landw. Jahrb. d. Schweiz (1904). MALENKOVIC, Die Holzkonservierung im Hochbau (Wien u. Leipzig 1907). — 4) RASPAIL, Journ. Scienc. d'Observat., *2*, 415. — 5) AUTENRIETH u. BAYERHAMMER, zit. Berzelius Jahresber., *1*, 107 (1822). — 6) BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *12* (1819); Gilberts Ann., *63*, 347 (1819). — 7) PAYEN, Compt. rend., *7*, 1052 (1838); *8*, 51 u. 169; *9*, 149 (1839); Ann. Sci. Nat. (2), *2*, 21 (1839); Mém. sur les développements des végétaux, p. 271. — 8) BAUMHAUER, Journ. prakt. Chem., *32*, 210 (1844); Berzelius Jahresber., *25*, 585 (1846). — 9) FROMBERG, Ebenda, *24*, 462 (1845). — 10) CHEVANDIER, Ann. de Chim. et Phys. (3), *10*, 129 (1844); Compt. rend., *20*, 138 (1845). — 11) PETERSEN u. SCHOEDLER, Lieb. Ann., *17*, 142. — 12) MULDER, Physiol. Chem. (1844); p. 209, 475. — 13) POUMARÈDE u. L. FIGUIER, Compt. rend., *23*, 918 (1846); Journ. wiss. Chem., *42*, 25 (1847); Berzelius Jahresber., *28*, 340 (1849). — 14) SACC, Ann. de Chim. et Phys. (3), *25*, 218 (1849).

angenommen. F. SCHULZE(1) führte 1857 das Kaliumchloratsalpetersäuregemisch als Zerstörungsmittel für die „Inkrusten“ ein; er betrachtete übrigens das Holz als einheitliche Materie $C_{38}H_{24}O_{20}$, welche er Lignin nannte. Demgegenüber hatte MOHL(2) bereits darauf aufmerksam gemacht, daß junge Holzelemente die Jodreaktion der Cellulose geben, welche hier und da selbst bei älterem Holze eintreten kann. Auch FRÉMY(3) vertrat bis in die neuere Zeit die Auffassung, daß die Wandsubstanz der Gefäße einheitlich sei: seine „Vasculose“ oder „Fibrose“.

ERDMANN(4) machte zuerst auf die Möglichkeit aufmerksam, daß im Holze Verbindungen zwischen Cellulose und anderen Stoffen vorliegen könnten, während man früher bei den „Inkrusten“ nur an mechanisch der Cellulose beigemengte Bestandteile gedacht hatte. In seinen Untersuchungen über die Steinzellen der Birne und das Tannenholz betrachtete ERDMANN die Holzsubstanz als einheitliche komplexe Verbindung $C_{30}H_{46}O_{21}$: „Glykolignose“ und nahm in derselben zuckerbildende, aromatische und Cellulosegruppen an. Das Präparat war durch Auskochen des Holzes mit verdünnter Essigsäure und heißes Auswaschen bereitet worden. BENTE(5), welcher diese Untersuchungen später wieder aufnahm, erhielt aus Holz eine kleine Menge einer der Protocatechusäure ähnlichen Substanz; hingegen konnte STUTZER(6) aus Gramineenrohfaser keine Benzolkörper erhalten.

Es waren auch Farbenreaktionen der Holzsubstanz seit längerer Zeit wahrgenommen worden. Schon 1834 hatte RUNGE(7) die blaugrüne Färbung von Holz mit Phenolsalzsäure gefunden, welche 1874 durch TIEMANN und HAARMANN(8) auf einen Coniferingehalt des Holzes bezogen wurde. Die gelbe Reaktion von Holz mit Anilinsalzen wurde 1865 durch SCHAPRINGEP(9) und 1866 durch WIESNER(10) bekannt gegeben. Einen wichtigen Markstein bilden die Arbeiten von THOMSEN(11), KOCH(12), TOLLENS mit seinen Schülern WHEELER und ALLEN(13), welche zur Darstellung des Holzgummi als allgemeinen Holzbestandteil und zur Sicherstellung seiner Ableitung von l-Xylose führten. Bedeutungsvoll waren ferner die Arbeiten von HOPPE-SEYLER und LANGE(14), welche zeigten, daß Holz beim Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge auf 200° unter Bildung von reiner Cellulose und Säuren unbekannter Natur gespalten werden kann. Die Farbenreaktionen des Holzes mit Phenolen und mit aromatischen Aminen sowie die aromatischen Holzbestandteile wurden von WIESNER und SINGER(15) studiert und die erwähnten Reaktionen auf die Gegenwart von Vanillin zurückgeführt, eine Ansicht, welche in letzter Zeit GRAFE(16) wieder aufnahm, während von anderen Seiten

---

1) F. SCHULZE, Chem. Zentr. (1857), p. 321; Jahresber. Chem. (1857), p. 491. — 2) MOHL, Flora (1840); Vermischte Schriften, p. 345. — 3) FRÉMY, Compt. rend., *48*, 202, 862. FRÉMY u. TERREIL, Ebenda, *66*, 456 (1868); Bull. Soc. Chim. (1868), p. 436; Ber. Chem. Ges., *10*, 90 (1877). FRÉMY u. URBAIN, Compt. rend., *94*, 108 (1882); Ann. Sci. Nat. (6), *13*, 353 (1882). FRÉMY, Compt. rend., *83*, 1136 (1876). — 4) ERDMANN, Lieb. Ann., *88*, 1; Suppl.-Bd. *V*, 233. — 5) F. BENTE, Ber. Chem. Ges., *8*, 476 (1875); Landw. Versuchsstat., *19*, 164 (1876). — 6) A. STUTZER, Ber. Chem. Ges., *8*, 575 (1875). — 7) RUNGE, Pogg. Ann., *31*, 65 (1834). — 8) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. Chem. Ges., *7*, 608 (1874). — 9) SCHAPRINGER, Dingl. polyt. Journ., *176*, 166 (1865). — 10) WIESNER, Karstens bot. Unters., *I*, 200 (1866). — 11) TH. THOMSEN, Journ. prakt. Chem., *19*, 146. — 12) F. KOCH, Pharm. Ztg. Rußland, *25* (1886); Ber. Chem. Ges., *20*, Ref. 145. — 13) WHEELER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *254*, 304 (1889). ALLEN u. TOLLENS, Ebenda, *260*, 289 (1890). — 14) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 84 (1888). G. LANGE, Ebenda, *14*, 15, 283 (1889). — 15) M. SINGER, Sitz.ber. Wien. Ak., *85*, I, 345 (1882). — 16) V. GRAFE, Ebenda, *113*, I (1904).

aldehydische Stoffe aus der Verwandtschaft des Coniferylalkohols hierfür verantwortlich gemacht worden sind (1).

Von neueren Elementaranalysen des Holzes seien als Beispiele die Ergebnisse von GOTTLIEB (2) angeführt, welcher die folgenden Zahlen gab:

	C	H	N	O	Asche	in Proz. d. Trockensubst.
Eichenholz	50,16	6,02	43,45		0,37	
Eschenholz	49,18	6,27	43,98		0,57	
Hagebuche	48,99	6,20	44,31		0,50	
Buche	49,06	6,11	0,09	44,17	0,57	
Birke	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29	
Tanne	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28	
Fichte	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37	

Die Cellulose des Holzes wurde, wie erwähnt, 1838 durch PAYEN zuerst nachgewiesen und dargestellt. Ein methodischer Fortschritt in der Cellulosegewinnung aus Holz wurde durch Einführung des bekannten „Macerationsgemisches" von F. SCHULZE (20 Teile HNO_3 von D 1,16; 3 Teile $KClO_3$) erzielt. Die von SCHULZE angegebene Bereitungsweise von Cellulose ist sehr langwierig, gibt aber sehr reine Cellulose mit geringen Verlusten. Die später von HENNEBERG (3) HOLDEFLEISS (4), KERN (5) und anderen Chemikern ausgearbeiteten Modifikationen wurden bereits bei den Darlegungen über quantitative Rohfaserbestimmung berührt; sie lassen sich auf Holz ohne weiteres anwenden. Dasselbe gilt von dem Verfahren nach LANGE, welches im Erhitzen mit der dreifachen Menge Ätzkali auf 180° besteht. Nach BÜHLER (6) kann man auch durch Behandeln des Holzes mit Phenol bei 180° reine Cellulose darstellen.

LANGE gibt folgende Zahlen zur Beurteilung des Cellulosegehaltes des Holzes nach seiner und nach der SCHULZEschen Bestimmungsmethode in Prozenten der Trockensubstanz:

	LANGE:			SCHULZE		
	I	II	III	I	II	III
Buchenholz	54	53	53,5	51	50,5	50
Tannenholz	51	50	50,6	48	48,2	49
Eichenholz	55	56	56	52	52	52,5

Da das Natronverfahren ein unreines Cellulosepräparat ergibt, so stellen sich die Werte LANGES merklich höher als die nach SCHULZES Methode gewonnenen Zahlen. Die nach SCHULZES Methode angestellten Bestimmungen von BADER (7) ergaben für Fichtenholz einen Cellulosegehalt zwischen 47,4 und 53,5%. Der Splint war cellulosereicher (58,2%). Es ist demnach 50—60% der Holzsubstanz gewöhnliche Cellulose. DEAN und TOWER (8) bereiteten Holzcellulose durch Chlorgasbehandlung, der sie Kochen mit Alkalisulfit folgen ließen; „Lignonchlorid" geht in Lösung und die Cellulose bleibt zurück.

---

1) CZAPEK, Ztsch. physiol. Chem., *27*, 141 (1899). KLASON, Arkiv för Kemi, *3*, Nr. 5 u. 6 (1908). — 2) E. GOTTLIEB, Journ. prakt. Chem., *28*, 385 (1883). Holz der Obstbäume: OTTO, Botan. Zentr., *86*, 210, 331 (1901). — 3) HENNEBERG, Lieb. Ann., *146*, 130. — 4) HOLDEFLEISS, Landw. Jahrb., Suppl.-Bd. *I* (1877). — 5) E. KERN, Journ. f. Landw. (1877). Zur Kritik dieser Methoden: TOLLENS u. SURINGAR, Ztsch. angewandt. Chem. (1896), p. 712, 742. — 6) F. A. BÜHLER, Chem. Zentr. (1903), *I*, 1051. — 7) R. BADER, Chem.-Ztg. (1895), p. 856. — 8) A. L. DEAN u. TOWER, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 1119 (1907).

Mit Hilfe der Jodreagentien läßt sich die Cellulose im Holz in der Regel nicht nachweisen. Doch zeigen manche Hölzer, wie Larix, Populus, Salix stellenweise Violettfärbung der Tracheidenwände mit Chlorzinkjod. Nach POTTER (1) ist besonders in den gelatinösen inneren Verdickungsschichten der Holzzellmembranen weit verbreitet direkt Cellulosereaktion zu erzielen. Allerdings kann es sich dabei auch um gewisse Reservecellulosen, Hemicellulosen handeln, und nach STORER (2) dürften die unverholzten Innenlamellen in der Tat nicht aus echter Cellulose bestehen, sondern reichlich Hemicellulosen enthalten, die zu Beginn der Vegetationsperiode wieder aufgelöst werden, worauf auch LECLERC DU SABLON und SCHELLENBERG hingewiesen haben (3). Hingegen dürfte es sich bei der Reaktion von Holz, welches durch parasitische Pilze angegriffen ist, um echte Cellulose handeln (4). Die Holzcellulose läßt sich aus frischem Holze nicht unmittelbar durch Kupferoxydammoniak in Lösung bringen, sondern erst nach Behandlung des Materiales mit heißer NaOH oder Kochen mit Säuren, mit saurem Calciumsulfit (MITSCHERLICHS Sulfitverfahren), nach meinen Versuchen auch durch Kochen mit Zinnchlorür. Die Chlorzinkjodreaktion gelingt aber schon, bevor die gesamten „Inkrusten" entfernt sind und tritt nach Auslaugung eines relativ kleinen Teiles dieser Stoffe ein, wenn auch noch starke Ligninreaktion zu erhalten ist. Auf Grund solcher Beobachtungen wurde seit den Arbeiten von ERDMANN und BALTZER (5) die Ansicht ausgebildet, daß die Cellulose im Holze in esterartiger Bindung vorliegt, was besonders CROSS und BEVAN (6) weiter ausgeführt haben. Hingegen hat sich in späterer Zeit WISLICENUS (7) lebhaft zugunsten der Auffassung geäußert, daß die Cellulose nur Adsorptionsverbindungen mit den charakteristischen Holzsubstanzen eingehe, und KOENIG (8) wendete gegen die Esterhypothese ein, daß man nach Behandlung von Holz mit 72% H_2SO_4 und nachheriges Verdünnen mit Wasser ein Skelett aus Lignin unter Beibehaltung der Zellhautstruktur zurückbehalte, während die Cellulose saccharifiziert wird; dies wäre bei der Annahme von Celluloseestern nicht möglich. Jedenfalls bedarf es erneuter Untersuchungen, inwieweit Adsorptionsbedingungen in der verholzten Membran die maßgebende Rolle spielen. Nach Behandlung des Holzes mit 10% NaOH erhält man dieselbe Ausbeute an Cellulose, doch ist die Cellulose dann in Alkali leichter quellbar (9).

LINDSEY und TOLLENS (10) zeigten, daß die Sulfitcellulose bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert. Über Saccharifizierung durch erhöhte Temperatur und erhöhten Druck hat TAUSS (11) berichtet. Nach YLLNER (12) erhält man bei der Säurehydrolyse aus Holz dextrinartige Abbauprodukte.

Von Hemicellulosen müssen im Holz verschiedene Vertreter vorkommen. SELIWANOFF (13) hat zuerst die Existenz eines Galactans im Holz wahrscheinlich gemacht, und dies ist auch durch die neueren Arbeiten von

1) M. C. POTTER, Ann. of Botan., *18*, 121 (1904). Auch SPAULDING, Ann. Rep. Missouri Bot. Gard., *17*, 41 (1906). — 2) F. H. STORER, Bull. Bussey Inst., *3*, 47 (1903). — 3) LECLERC DU SABLON, Rev. gén. Bot. (1904). SCHELLENBERG, Ber. Botan. Ges., *23*, 36 (1905). — 4) CZAPEK, Ebenda, *17*, 166 (1899). — 5) BALTZER, Just Jahresber. (1873), p. 295. — 6) CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc. (1883), *I*, 18; (1889), *I*, 199; Pharm. Journ., *3*, 570 (1884); Ber. Chem. Ges., *13*, 1998 (1880); *28*, 1940 (1895); *24*, 1772 (1891); *26*, 2520 (1894). — 7) H. WISLICENUS, Tharander forstl. Jahrb., *60*, 313 (1909); Koll. Ztsch., *6*, 17 (1910). — 8) J. KOENIG, Chem.-Ztg., *36*, 1101 (1912). — 9) F. KOCH, Pharm. Ztg. Rußl., *25* (1886); Ber. Chem. Ges., *20*, Ref. 145. — 10) LINDSEY u. TOLLENS, Lieb. Ann., *267*, 370 (1891). — 11) H. TAUSS, Dingl. polytechn. Journ., *273*, 286; *276*, 411 (1890). — 12) C. A. YLLNER, Ztsch. angewandt. Chem., *25*, 103 (1912). — 13) TH. SELIWANOFF, Chem. Zentr. (1889), *I*, 549.

W Koch und von Krause bestätigt worden (1). Ebenso konnten Lindsey und Tollens in der Sulfitlauge unzweifelhaft Galactose nachweisen. Daß Mannose ein Begleiter der in den Hydrolysenprodukten des Holzes vorkommenden Galactose ist, haben sämtliche genannten Untersuchungen konstatiert. Ebenso wurde durch Bertrand sowie durch Kimoto über Mannan im Holze berichtet (2). Wieviel von den ursprünglichen Hemicellulosen im Holz vorhanden ist, wurde jedoch noch nicht genügend quantitativ eruiert. Sowohl Koch als Krause fanden, daß auch Fructose in den Spaltungsprodukten von Holz auftritt, besonders reichlich bei Verarbeitung von Tannenholz. Es ist zweifelhaft, ob dieser Befund eine Hemicellulose berührt, nachdem sonst niemals Fructose unter den Hydrolysenprodukten von Hemicellulosen aufgefunden wurde.

Wichtig ist das stete Vorkommen von Pentosanen im Holze, und zwar eines Xylans, welches die Benennung Holzgummi erhalten hat, und häufig in größeren Mengen im Holze vorhanden sein muß. Thomsen (3) zeigte 1879 zuerst, daß verschiedene Holzarten an Natronlauge von 1,1 Dichte größere Mengen einer mit Cellulose isomeren Substanz abgeben. Er digerierte Sägemehl 24 Stunden mit Ammoniakwasser, wusch das Ammoniak aus und ließ das Holz, mit 5% NaOH übergossen, 24 Stunden unter Luftabschluß stehen. Das mit Wasser verdünnte Filtrat wurde mit Alkohol gefällt und die Fällung noch mit Salzsäure, Alkohol, Äther gewaschen. Die Substanz war in kochendem Wasser löslich, die Lösung wurde beim Erkalten opalescent; Alkohol fällte aus ihr bei Gegenwart von ganz wenig Säure oder Neutralsalz das Kohlenhydrat aus. Die wässerige Lösung war stark linksdrehend, gab keine Jodreaktion. Das Holzgummi ist in Alkalien leicht löslich. Thomsen nahm an, daß sein Holzgummi mit dem von Poumarède und Figuier aus Holz dargestellten „Pektin“ identisch sei. Koch gewann sodann die Überzeugung, daß das Holzgummi bei der Hydrolyse einen bis dahin unbekannten Zucker liefere, und Tollens, in Gemeinschaft mit Wheeler und Allen, gelang es, diesen Zucker als neue Pentose, Xylose, zu erkennen. Seither wird das Holzgummi als Xylan bezeichnet. Mit dem Xylan ist auch Draggendorffs Metarabinsäure (4) identisch.

Weil frisches Holz selbst an kochendes Wasser keine Spur von Xylan abgibt, liegt es nahe, anzunehmen, daß entweder das Xylan bereits das Produkt einer geringfügigen Hydrolyse durch das Alkali ist, oder daß es durch Verseifung einer esterartigen Verbindung frei geworden ist. Winterstein (5) fand, daß Buchenholzmehl, vorher mit Alkohol und kaltem Wasser extrahiert, dann 12 Stunden bei 50° getrocknet, 26,46% Xylan ergab; war es 3 Stunden mit 1¼%iger Schwefelsäure gekocht worden, so lieferte es nur mehr 8,46%, nach 3stündigem Kochen mit 5%iger Schwefelsäure noch 10,16% Xylan; 14tägige Maceration mit Schulzes Gemisch hinterließ noch 21,83% Xylan. Dieses konnte durch Natronlauge nur langsam und unvollständig extrahiert werden und gab bei der Hydrolyse Xylose. Hoffmeister (6) machte darauf aufmerksam, daß es nach gänzlicher Er-

1) W. Koch, Diss. (Freiburg 1909). H. Krause, Die chem. Industrie, *29*, 217 (1906). K. Fromherz, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 209 (1906). P. Klason, Arkiv f. Kemi, *3*, Nr. 5 u. 6 (1908). — 2) G. Bertrand, Compt. rend., *129*, 1025 (1899). Kimoto, Agr. Coll. Tokyo (1902), p. 253. Wheeler u. Tollens, Ber. Chem. Ges., *22*, 1046 (1889). — 3) Th. Thomsen, Journ. prakt. Chem., *19*, 146. — 4) Draggendorff, Analyse d. Pfl. (1882), p. 87, 90, 93. Vgl. auch Schuppe, Diss. (Dorpat 1882); Just Jahresber. (1882), *I*, 95. — 5) Winterstein, Ztsch. physiol. Chem. *17*, 381 (1893). Über Xylan auch R. Bader, Chem.-Ztg., *19*, (1895), p. 55. Johnson, Amer. Chem. Journ., *18*, 214 (1896). — 6) Hoffmeister, Landw. Jahrb., *17*, 259 (1888).

schöpfung mit Natronlauge eine Behandlung mit Salzsäure neuerlich gestattet, aus Holz Substanzen mit Natron zu extrahieren; so gewinnt man selbst aus Coniferenholz ansehnliche Mengen natronlöslicher Kohlenhydrate.

Jodschwefelsäure färbte die trockenen Xylanpräparate THOMSONS schmutzig violett, sodann grün; die aus Coniferenholz isolierte Substanz wurde rein blau gefärbt. In Kupferoxydammon war das Xylan löslich. TOLLENS (1), OKAMURA (2), COUNCLER und andere Autoren gaben zahlreiche Xylanbestimmungen nach der Methode von THOMSON, wie mit Hilfe der Furfurolmethode. Die Zahlen waren am niedrigsten bei Coniferen (0,96% bei Abies firma), am höchsten bei Fagus Sieboldii (19,72%). Den genannten Autoren seien folgende Zahlen (Xylan in Prozenten der Trockensubstanz des Holzes) entnommen.

Fichtenholz 8,83 bis 9,20	Eichenholz 19,69	Jutefaser 14,90
Buchenholz 33,12 bis 23,18	Birkenholz 25,21	TOLLENS, l. c.

Cryptomeria japonica Don.	1,742	Ginkgo biloba	2,519
Thuja obtusa B. et H.	2,357	Pinus Thunbergii Parl.	4,56
Pinus parviflora Sieb. et Z.	4,212	Torreya nucifera	2,727
Podocarpus macrophylla Don.	2,914	Magnolia hypoleuca S. et Z.	10,327
Zelkova acuminata Planch.	13,24	Cladrastis amurensis B. et H.	11,964
Castanea vulgaris japon.	4,776	Melia Azedarach L.	2,634
Fagus Sieboldii Endl.	19,716	Ternstroemia japonica Th.	3,813
Quercus acuta Endl.	6,609	Acanthopanax innovans S. et Z.	8,409
Alnus incana W.	6,852	Juglans mandschurica Max.	6,985
Phellodendron amurense Rupr.	6,586	Phyllostachys nigra Munr.	6,234

nach OKAMURA, l. c. Zahlen von COUNCLER, vgl. S. 662.

Bei Pirus communis fanden MANARESI und TONEGUTTI (3) im Holze an Rohfaser 51,2% und Pentosan 23,78%, in der Rinde an Rohfaser 25,92% und Pentosan 15,22%. Manche Hölzer dürften in der Tat aus 80 und mehr Prozenten aus Cellulose und Xylan bestehen, und auf andere Bestandteile entfällt ein relativer geringer Anteil. Nach COUNCLER (4) wurde übrigens häufig fälschlich der gesamte natronlösliche Teil des Holzes als Xylan gerechnet, wodurch etwa das doppelte des richtigen Wertes herauskommt. Rotbuchenholz enthält nach COUNCLER, der Xylanbestimmungen auch zu verschiedenen Jahreszeiten vornahm, etwa ein Achtel seiner Trockensubstanz an Xylan. Nach BERTRAND scheint in den xylanarmen Coniferenhölzern Mannan an Stelle des Holzgummis zu treten, ebenso bei den Cycadeen, während Gnetaceenhölzer keine Mannose lieferten. Im Holze von Cryptomeria japonica fand KIMOTO 6,35% an Mannan.

Methylpentosane dürften in kleiner Menge auch im Holze nicht fehlen, wie man den wenigen hierüber vorhandenen Angaben entnehmen kann (5). Ein Teil des gefundenen Methylfurfurols könnte jedoch immerhin aus der tiefgreifenden Spaltung der Cellulose stammen. Die Vermutung von GRAFE, daß die Phloroglucinreaktion des Holzes teilweise durch darin frei vorhandenes Methylfurfurol hervorgerufen wird, steht mit allen sonstigen Erfahrungen über das Entstehen der Methylfurfurolreaktion in Pflanzenmaterialien im Widerspruche.

---

1) TOLLENS, Journ. f. Landw., *44*, 171 (1896). — 2) OKAMURA, Landw. Versuchsstat., *45*, 437 (1894). — 3) A. MANARESI u. TONEGUTTI, Staz. sper. agr. ital., *43*, 714 (1910). — 4) COUNCLER, Forstl. Blätter (1889), p. 307; Chem.-Ztg., *16*, 1719 (1892). — 5) MICHELET u. SEBELIEN, Ebenda, *30*, 356 (1906). V. GRAFE, Monatsh. Chem., *25*, 987 (1904). FROMHERZ, Ztsch. physiol. Chem., *50*, 209 (1906).

Von den erwähnten Hemicellulosen und Pentosanen leiten sich offenbar eine Reihe von Abbauprodukten her, die man bei der Natroneinwirkung und bei der Sulfitzersetzung des Holzes als lösliche Reaktionsprodukte von saurem Charakter isolieren konnte, und die erst teilweise aufgeklärt sind. Hierher zählen zunächst die von LANGE (1) beschriebenen Ligninsäuren, welche aus xylanreichen Holzarten, Eiche und Buche, nach Beseitigung des Xylans durch Erhitzen im Ölbade mit dem vier- bis fünffachen Gewichte von Ätzkali und dem gleichen Gewichte Wasser auf 185° erhalten worden sind. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Ansäuren die „Ligninsäure" gefällt. Die erhaltene Substanz schien aus allen Holzarten identisch zu sein. Sie war leicht löslich in Alkali, gab mit Calcium- und Baryumsalzen unlösliche Niederschläge und war in Wasser unlöslich. Buchenholz lieferte 12% dieser Substanz neben 64% Cellulose, Eichenholz 14% neben 61,63% Cellulose. Die Analysen stimmten ungefähr zu der Formel $C_{20}H_{11}O_8$. Die bei der Sulfitspaltung des Holzes auftretenden Produkte hat man meist unter dem Namen „Lignosulfonsäuren" beschrieben (2). LINDSEY und TOLLENS analysierten ein derartiges Produkt, dem sie die Formel $C_{26}H_{29}O_9 \cdot SO_3H$ geben, und in dem sie zwei Methylgruppen annehmen.

MÄULE (3) hat eine Reaktion angegeben, die man bisher auf keinen bekannten Bestandteil des Holzes zurückführen konnte. Läßt man auf Holz Kaliumpermanganat einwirken und wäscht nach einiger Zeit mit Wasser aus, so zeigen sich die Membranen gelb bis braun gefärbt. Auf Salzsäurezusatz werden sie wieder farblos. Wäscht man nun neuerlich aus und setzt Ammoniak zu, so färben sich die Holzmembranen tief rot. Diese Manganatreaktion tritt sicher auch noch dann ein, wenn das Hadromal durch eingreifende Agentien bereits völlig zerstört ist (4). Auch die von COMBES (5) angegebene Reaktion ist hinsichtlich ihrer Bedeutung ungewiß: Man behandelt Holz mit Eau de Javelle, sodann legt man das Präparat auf 12 Stunden in Bleiessig und wäscht mit Schwefelsäure aus, worauf Rotfärbung eintritt. Statt Bleisalz läßt sich auch Zinksulfat verwenden. Wahrscheinlich spielt hier Furfurolabspaltung eine Rolle.

Aromatische Stoffe wurden aus Holz bereits vor langer Zeit dargestellt. ERDMANN sowie BENTE fanden unter den Abbauprodukten des Holzes Brenzcatechin und Protocatechusäure, und auch LANGE beobachtete diese Stoffe als Produkt der Erhitzung von Holz mit Ätzlauge neben den Ligninsäuren. Vielen Beobachtern fiel auch an einzelnen Fraktionen bei Verarbeitung von Holz ein Geruch nach Vanillin auf (6). Die an Holz, welches mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wurde, im Sonnenlicht eintretende blaugrüne Färbung wollten TIEMANN und HAARMANN durch einen Coniferingehalt des Holzes erklären. Das Coniferin, entdeckt von TH. HARTIG (7) im Cambialsafte der Lärche ist ein Glucosid des Coniferylalkohols oder m-Methoxy-p-Oxyzimtalkohols. Es gibt mit Salzsäure eine

---

1) LANGE, Ztsch. physiol. Chem., *15*, 283 (1889). — 2) STREEB, Chem. Zentr. (1893), *II*, 184. LINDSEY u. TOLLENS, l. c. P. KLASON, Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papierchemiker, II (Berlin 1911). Sulfit- u. Natronzellstoff: SCHWALBE, Wochenbl. f. Papierfabrikat., *37* (1906). BUCHERER, Naturf. Versamml. (1906), II, *1*, 136. — 3) C. MÄULE, Verhalten verholzt. Membran. zu $KMnO_4$, Habilitat schrift (Stuttgart 1901). GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Rev. gén. Botan., *15*, 149 (1903). — 4) Vgl. M. RENKER, Papierfabrikant (1910); Chem. Zentr. (1910), *II*, 999. — 5) R. COMBES, Bull. Sci. Pharm., *13*, 293 (1906). — 6) SINGER, Sitz.ber. Wien. Ak., *85*, I, 349 (1882). HOFFMEISTER, Landw. Jahrb., *17*, 260 (1888). ALLEN u. TOLLENS, Lieb. Ann., *267*, 304 (1891). LINDSEY u. TOLLENS, Ebenda, p. 341. ANONYMUS, Dingl. polytechn. Journ., *216*, 372. — 7) TH. HARTIG, Jahrb. f. Förster, *1*, 263 (1861).

schön blaue Reaktion und liefert mit Chromsäure oxydiert Vanillin. Auch Höhnel (1) schloß sich der Ansicht von Tiemann an. 1878 führte Wiesner die seither meist angewendete Reaktion des Holzes mit Phloroglucin und Salzsäure ein (2), welcher sich zahlreiche andere Farbenreaktionen des Holzes mit Phenolen und Salzsäure zur Seite stellen lassen. Holz gibt mit Salzsäure und:

Phenol (im Sonnenlicht!)	eine	blaugrüne	Färbung	nach	Runge.
Phloroglucin	„	violettrote	„	„	Wiesner.
Resorcin	„	violette	„	„	Wiesner.
Orcin	„	rotviolette	„	„	Lippmann (3).
Brenzcatechin	„	grünlichblaue	„	„	Wiesner.
Pyrogallol	„	blaugrüne	„	„	Wiesner, Ihl (4).
Guajacol	„	gelbgrüne	„	„	Czapek.
Kresol	„	grünliche	„	„	Czapek.
Naphthol	„	grünliche	„	„	Ihl (5).
Thymol	„	grüne	„	„	Ihl
Anisol	„	grünlichgelbe	„	„	Ihl
Anethol	„	grünlichgelbe	„	„	Ihl
Indol	„	kirschrote	„	„	v. Baeyer, Niggl (6).
Scatol	„	kirschrote	„	„	Mattirolo (7).
Carbazol	„	kirschrote	„	„	Mattirolo.
Pyrrol	„	rote	„	„	Ihl (8).
Methylheptenon . . .	„	rote	„	„	Erdmann (9).

Zusatz von Kaliumchlorat befördert die Reaktion mit Phenol oder α-Naphthol (10). Nach Linde (11) tritt auch mit Myrrhenöl eine Farbenreaktion ein, und man erzielt mit 65% Schwefelsäure allein gleichfalls eine grüne, auf Wasserzusatz blau werdende Färbung bei Coniferenholz.

Eine zweite Reihe von Farbenreaktionen des Holzes bilden die gelben, grünen oder roten Reaktionen mit verschiedenen aromatischen Basen, von denen die Gelbfärbung mit Anilinsalzen schon 1834 durch Runge (12) bekannt geworden ist. Ähnliche Reaktionen erhält man mit Paratoluidin nach Singer, Xylidin und Metaphenylendiamin nach Molisch (13), während nach Wurster (14) Dimethylparaphenylendiamin eine Rotfärbung gibt, ferner mit α- und β-Naphthylamin nach Nickel (15), Toluylendiamin und Thallinsulfat nach Hegler (16) salzsaurem o-Bromphenitidin nach Piutti (17), Lepidin nach Ihl (18), Diphenylamin nach Ellram (19). Mit Thiophen entsteht Grünfärbung (20), mit Paranitroanilin eine ziegelrote Färbung (21).

---

1) F. v. Höhnel, Sitz.ber. Wien. Ak., *76*, I, 527 (1877). — 2) Wiesner, Ebenda, *77*, I, 60 (1878). — 3) v. Lippmann, zit. b. Wiesner, l. c. — 4) Ihl, Chem.-Ztg. (1885), p. 266. — 5) Ihl, l. c. Schaeffer, Ber. Chem. Ges., *2*, 91 (1869). Bei β-Naphthol geht die Reaktion schneller. — 6) Niggl, Flora (1881), p. 545. v. Baeyer, Lieb. Ann., *140*. — 7) Mattirolo, Ztsch. wiss. Mikr., *2*, 354 (1885). — 8) Nach Ihl die empfindlichste Reaktion: Chem.-Ztg., *14*, 1571 (1890). Lubawin, Ber. Chem. Ges., *2*, 99 (1869). — 9) E. u. H. Erdmann, Ebenda, *32*, 1213 (1899). — 10) Tommasi, Ebenda, *14*, 1834 (1881). Molisch, Ber. Botan. Ges., *4*, VII (1886). — 11) O. Linde, Arch. Pharm., *244*, 57 (1906). — 12) F. Runge, Pogg. Ann., *31*, 65 (1834). Tangl, Flora (1874), p. 239. — 13) Molisch, Verh. Zool. Bot. Ges. (1887), p. 30. — 14) Wurster, Ber. Chem. Ges. (1887), p. 808. — 15) Nickel, Farbenreakt. d. Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl. (1890), p. 51. — 16) Hegler, Flora (1890), p. 33; Botan. Zentr., *38*, 616 (1889). — 17) A. Piutti, Gazz. chim. ital., *28*, II, 168 (1898). — 18) Ihl, Chem.-Ztg. (1890), *14*, 1571. — 19) Ellram, Chem. Zentr. (1896), *II*, 99. — 20) Ihl, Chem.-Ztg. (1890), p. 1707. — 21) A. Bergé, Bull. Soc. Chim. Belg., *20*, 158 (1906). Wheeler, Ber. Chem. Ges., *40*, 1888 (1907).

Diazotierte und methylierte Aniline geben mit Holz keine Farbenreaktionen (1). Ferner wurden Farbenreaktionen mit Phenylhydrazin beobachtet (2).

Holz gibt auch endlich Farbenreaktionen mit Amylalkohol und Schwefelsäure (3). Als Ursache aller dieser Reaktionen, die sich natürlich beliebig vermehren ließen, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Stoffe des Holzes verantwortlich gemacht. Wie erwähnt, dachten TIEMANN und HAARMANN an Coniferin und SINGER machte auf Grund vergleichender chemisch unzureichend durchgeführter Untersuchungen die Gegenwart von Vanillin im Holze hierfür verantwortlich, eine Ansicht, welche bis in die neueste Zeit besonders durch GRAFE in der Literatur vertreten worden ist. SELIWANOFF sowie NICKEL wiesen mit guten Argumenten (4) darauf hin, daß im Holze ein aromatischer Aldehyd zugegen sein dürfte, weil die Ligninreaktion verschwindet, nachdem das Holz mit Natriumbisulfit oder Hydroxylamin behandelt wurde und es die SCHIFFsche Reaktion mit Fuchsinschwefliger Säure gibt. Doch waren diese Angaben noch von keinem gelungenen Darstellungsversuch des fraglichen Aldehyds unterstützt gewesen (5). Wenig begründet waren die Vermutungen von IHL (6), welcher der Reihe nach Zimtaldehyd, Eugenol, Safrol, Anethol als Holzbestandteile auf Grund der äußeren Analogie in der Farbenreaktion ansah, doch kann man aus dem Ausfalle der Phloroglucinreaktion, wie ich gezeigt habe, nicht einmal auf eine bestimmte Atomgruppe oder Seitenkette sich einen Schluß erlauben. Von manchen Seiten endlich wurden die Ligninreaktionen gar nicht auf aromatische Stoffe bezogen, sondern mit der Abspaltung von Furfurolderivaten aus Kohlenhydraten in Beziehung gebracht (7).

Wie ich 1898 gezeigt habe (8), läßt sich die wirksame Substanz durch kochende Zinnchlorürlösung aus dem Holze abspalten, worauf man dieselbe mit Benzol oder Äther ausschütteln kann. Zinnchlorür hat vor anderen später verwendeten Mitteln den Vorteil, daß es reduzierend wirkt und Oxydation während der Spaltung verhindert. Das Benzolextrakt wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit siedendem Ligroin aufgenommen. Daraus scheidet sich die Substanz beim Erkalten in unreinen Krusten aus. Durch Lösen in Äther und Herstellung der Bisulfitverbindung gelang die Gewinnung einer kleinen Menge in krystallinischem Zustande. Das extrahierte Holz färbt sich mit Chlorzinkjod violett, so daß also wenigstens ein Teil der Cellulose frei geworden sein muß. Die Quantität der gewonnenen Substanz ist, soweit man aus der sehr verlustreichen Darstellung schließen darf, sehr klein und beträgt nicht über 1—2% der Holzsubstanz. Nach ihren Eigenschaften ist die wirksame Substanz, das Hadromal, ein Aldehyd. Elementaranalysen fehlen und die Konstitution ist unbekannt. Hadromal riecht erwärmt etwas an Vanillin erinnernd, schmilzt bei 75—80°, ist in heißem Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol,

---

1) GRANDMOUGIN, Ber. Chem. Ges., *40*, 2453. Zusammenstellung: Ztsch. Farben u. Textilchem., *5*, 321 (1906). GRAFE, Ztsch. wiss. Mikrosk., *22*, 581 (1906). — 2) E. SENFT, Monatsh. Chem., *25*, 397 (1904). COVELLI, Chem.-Ztg., *25*, 684 (1901). — 3) A. KAISER, Ebenda, *26*, 335 (1902). — 4) SELIWANOFF, Botan. Zentr., *45*, 279 (1891). NICKEL, Chem.-Ztg. (1887), p. 1520; Botan. Zentr., *38*, 753 (1889). — 5) Vgl. CZAPEK, Ztsch. physiol. Chem., *27*, 153 (1899). H. TAUSS, Chem. Zentr. (1889), *II*, 445; (1890), *II*, 187. — 6) IHL, Chem.-Ztg. (1889), p. 432, 560; (1891), p. 201. — 7) HANCOCK u. DAHL, Ber. Chem. Ges., *28*, 1558 (1895). VAN KETEL, Beihefte bot. Zentr. (1897), p. 423. REINITZER, Ztsch. physiol. Chem. *14*, 466 (1890). CROSS, BEVAN u. BRIGGS, Ber. Chem. Ges., *40*, 3119 (1907). KÖNIG u. HÜHN, Ztsch. Farbenindustr., *10*, 297 (1912). — 8) CZAPEK, Ztsch. physiol. Chem., *27*, 154 (1899).

Äther und anderen organischen Solventien, am wenigsten in kaltem Ligroin. Alle Lösungen reagieren neutral. Alkali löst die Substanz mit intensiv gelber Farbe, und aus dieser Lösung ist die Substanz nicht auszuäthern, Säuren fällen sie in Flocken. Konzentrierte H_2SO_4 erzeugt intensiv rotviolette Färbung. Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Wärme rasch reduziert, FEHLINGS Lösung jedoch nicht. MILLONS Reagens ruft Rotfärbung hervor, Eisenchlorid erzeugt rötlich braunviolette Färbung. Die SCHIFFsche und PENTZOLDsche Aldehydprobe fällt positiv aus, auch gibt Hadromal eine in Wasser leicht lösliche Bisulfitverbindung. Aromatische Amine liefern dieselbe Gelbfärbung mit Hadromal wie mit Holz. Auch die Phenole in salzsaurer Lösung verhalten sich gegen Hadromal ebenso wie gegen Holz. Phloroglucin-HCl erzeugt in konzentrierteren Hadromallösungen einen violetten Niederschlag. Vielleicht bildet Hadromal bei Reduktion mit Natriumamalgam Eugenol.

Aus chemischen und biologischen Gründen darf man vermuten, daß das Hadromal zum Coniferylalkohl Beziehungen hat. Der von TIEMANN und HAARMANN, später von MOLISCH (1) vermutete Gehalt des Holzes an Coniferin selbst, erscheint jedoch zweifelhaft, da die für Coniferin gedeuteten Reaktionen nicht mit den Proben bei reinem Coniferin übereinstimmen. Die Vermutung, daß Coniferylalkohol mit dem Hadromal zusammenhängt, hat seither durch KLASON (2) neue Stützen erhalten, aus dessen Untersuchungen sich ergab, daß Propenyl-, vielleicht auch Oxypropenylgruppen im „Lignin" vorkommen, die direkt auf Coniferylalkohol hindeuten. KLASON hält dafür, daß ein Kondensationsprodukt des Oxyconiferylalkohols vorliegen könnte und hält die Aldehydnatur des betreffenden Stoffes nicht für sicher.

GRAFE hat versucht, das Hadromal als ein Gemisch von Brenzcatechin, Vanillin und Methylfurfurol zu deuten (3), doch war es mir nicht möglich, aus diesen drei Substanzen eine Mischung zu erhalten, welche den Eigenschaften von Hadromal entsprechen würde. Auch darf man nicht, wie es GRAFE tut, die Zersetzung des Holzes mit 10% HCl oder Wasser bei 180°, mit der Zinnchlorürspaltung identifizieren, da bei den ersteren Spaltungen eingreifende Oxydationen unterlaufen, welche tatsächlich zu einer Umsetzung des Hadromals in Vanillin und Brenzcatechin führen, Stoffe, welche bei der oben angenommenen Konstitution des Hadromals aus diesem entstehen müssen (4). Überdies konnte ich zeigen, daß kleine Hadromalquantitäten dem Holze durch direkte Alkoholextraktion zu entziehen sind, unter Bedingungen, wo Entstehung von Vanillin oder Brenzcatechin nicht möglich ist.

Wahrscheinlich ist Hadromal zum größten Teile als Ester von Cellulose und anderen Kohlenhydraten, wie die Holzstoffreaktion der Mittellamellen zeigt, zugegen. Coniferenhölzer lassen nach MÄULE ihr Hadromal besonders schwer extrahieren. Hingegen konnte POTTER (5) aus den innersten Verdickungsschichten der Holzzellmembranen die Substanz schon durch kochendes Wasser entfernen. Die Eigentümlichkeit mancher Hölzer sich mit Salzsäure allein violett zu färben, beruht auf der gleichzeitigen Anwesenheit von Phloroglucinderivaten in manchen Parenchymzellen (6).

---

1) MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *4*, 301 (1886). — 2) P. KLASON, Arkiv för Kemi, *3*, Nr. 5 u. 6 (1908); Beitr. z. Kenntn. d. chem. Zusammensetzung d. Fichtenholzes (Berlin 1911). — 3) V. GRAFE, Sitz.ber. Wien. Ak., *113*, I (Mai 1904). — 4) Nach LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *37*, 4521 (1904), entsteht Vanillin auch bei natürlichen Zersetzungsprozessen des Holzes unter gewissen Verhältnissen. — 5) M. C. POTTER, Ann. of Botan., *18*, 121 (1904). — 6) HÖHNEL; LEWAKOWSKY, Just Jahresber. (1882), *I*, 422.

Nach HANCOCK und DAHL (1) gibt das Schwimmholz von Aeschynomene aspera keine Ligninreaktion und enthält auch kein Pentosan. Von Interesse wäre auch die Untersuchung von „Schwammhölzern", z. B. von Carica quercifolia u. a. (2).

Worauf die an Holz mit NESSLERS Reagens nach einiger Zeit auftretende dunkle Färbung zurückzuführen ist, ist nicht untersucht (3). Die Speicherung von Fuchsin durch verholzte Membranen, wie sie durch BERTHOLD (4) als Holzreaktion verwendet wurde, hat wohl mit Hadromal nichts zu tun. Im Coniferenholz färben sich die Schließhäute der Tüpfel, wie die Mittellamellen mit Rutheniumrot lebhaft wie auch mit Anilinblau und Hämalaun. Die von MORAWSKI (5) aufgefundene „Reaktion auf Fichtenholz", Violettfärbung beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 ist eine Harzreaktion, analog der Cholestolprobe.

Erwähnung verdient die Bedeutung der „Methylzahl" für die Holzchemie. Verholzte Gewebe haben stets eine höhere Methylzahl als unverholzte, und es wurde durch BENEDIKT und BAMBERGER, HERZOG und CIESLAR (6) auf die praktische Bedeutung dieser Untersuchungsmethode hingewiesen. Das Hadromal kann nicht die einzige Substanz sein, welche für die relativ hohe Methylzahl des Holzes verantwortlich zu machen ist. Welche Stoffe hierbei eine Rolle spielen, bleibt noch festzustellen. HERZOG gab als „quantitative Ligninbestimmung" folgende Methylzahlen an:

Baumwolle	0,00	Nesselfaser	0,00
Bombaxwolle	12,99	Chinagras	1,46
Rohrkolbenwolle	18,08	Jute	40,26
Manilahanf	30,11	Papiermaulbeerbaum	4,74
Agavefaser	16,02	Flachs, russisch	0,92
Aloehanf	17,22	„ belgisch	0,00
Cocosfaser	41,59	Hanf, gehechelt	5,33
Tillandsiafaser	21,13	„ polnisch	5,46

Ein Versuch, die Phloroglucinreaktion colorimetrisch zur quantitativen „Ligninbestimmung" anzuwenden, rührt von ZETZSCHE (7) her. Natürlich ist eine derartige Methode im Falle der besten Brauchbarkeit eine Hadromalbestimmung und keine Ligninbestimmung. Man wird sich übrigens sogar bei der qualitativen Anwendung der Hadromalreaktionen stets vor Augen halten müssen, daß der positive Ausfall dieser Reaktionen durchaus nicht an Membranen identischer Zusammensetzung eintreten muß. Gewiß sind viele Zellmembranen, welche deutliche Phloroglucinprobe geben, im chemischen Aufbau von den Zellhäuten des Holzkörpers sehr verschieden und dürfen nicht einfach mit letzteren als „verholzt" zusammengeworfen werden. Es wäre kritiklos, wollte man z. B. das Mesophyll von Cycas, die Membran mancher Orchideenwurzelhaare usw. als mit Holz gleichartig ansehen.

---

1) HANCOCK u. DAHL, Ber. Chem. Ges., *28*, 1558 (1895). — 2) Vgl. SCHORLER, Isis (1894). — 3) MALENKOVIĆ, Holzkonservierung (Wien 1906), p. 38. — 4) BERTHOLD, Protoplasmamechanik, p. 39. — 5) TH. MORAWSKI, Chem. Zentr. (1888), *II*, 1630. — 6) BENEDIKT u. BAMBERGER, Monatsh. Chem., *11*, 260 (1890). A. HERZOG, Chem. Ztg., *20*, 461 (1896). CIESLAR, Mitteil. forstl. Versuchswes. Österr., XXIII (1897); Chem. Zentr. (1899), *I*, 1214. A. S. WHEELER, Ber. Chem. Ges., *38*, 2168 (1905). — 7) ZETZSCHE, Botan. Zentr., *70*, 206 (1897). CROSS, BEVAN u. BRIGGS, Chem.-Ztg., *31*, 725 (1907).

FABER (1) hat denn auch gefunden, daß die Hydathodenzellwände der Blätter von Anamirta Cocculus wohl die Phloroglucinprobe, nicht aber die MÄULEsche $KMnO_4$-Reaktion geben. Sie sind daher kaum als verholzte zu bezeichnen. Übrigens kann selbst die Hadromalprobe nicht eindeutig genannt werden, da sie durch eine Anzahl aromatischer Stoffe in derselben Weise erzeugt wird.

Zu untersuchen wäre, ob die wiederholt festgestellte Bildung von Ameisen- und Essigsäure bei der Säurehydrolyse des Holzes auf Abspaltung aromatischer Seitenketten beruht, oder auf andere Ursachen zurückzuführen ist (2). In der Kalischmelze wurde aus Holzmehl Oxalsäure erhalten, was bei Baumwolle nicht der Fall war (3). Unsicher ist es schließlich, ob die Vermutung von KLEINSTÜCK (4) berechtigt ist, daß der im Cambialsafte der Fichte konstatierte Gehalt an Formaldehyd, der allerdings nur durch qualitative Farbenreaktionen nachgewiesen wurde, etwas mit dem mit der Holzbildung verbundenen Kondensationsprozesse zu tun hat, wie angenommen wurde.

Bezüglich der kleinen Menge stickstoffhaltiger Substanzen im Holze, welche zahlreiche Analysen gefunden haben (es scheint stets weniger als 1% N bei der Elementaranalyse gefunden worden zu sein), dürfte wohl kaum eine andere Meinung berechtigt sein, als die, daß es sich um Inhaltsstoffe von Markstrahlzellen oder anderen lebenden Holzelementen handelt. Es wurden auch die jüngeren Holzlagen der Kiefer stickstoffreicher gefunden (5).

Der Aschengehalt des Holzes ist in der Regel sehr gering und die Reinaschenzahlen, wie sie in WOLFFS Zusammenstellungen vorliegen, zeigen meist Werte unter 1%, selbst weniger als 0,5%. Die Asche ist meist sehr kalkreich und enthält häufig 70—80% CaO, auch der Kieselsäuregehalt ist in der Regel 3—5%. Der Kaligehalt unterliegt großen spezifischen Schwankungen, steigt bis über 20% an und fällt bis auf 5%. Ähnlich ist es mit dem Magnesiagehalt. Der Kalkgehalt ist im Kernholze manchmal ein sehr hoher, indem daselbst kohlensaurer Kalk sehr reichlich abgelagert werden kann, wie MOLISCH (6) an guten Beispielen gezeigt hat. Das Teakholz zeigt den merkwürdigen Fall von Konkretionen aus phosphorsaurem Kalk; infolgedessen ist der Phosphorsäuregehalt fast zu 30% der Reinasche gefunden worden.

Unter den Farbstoffen, welche verholzte Zellmembranen oft lebhaft gelb, rot, braun, braunviolett tingieren, finden sich die verschiedensten Substanzen: Benzolderivate, wie Hämatoxylin, heterocyclische Stoffe wie das Fisetin usw., auch Alkaloide, wie Berberin. Die meisten werden passend an anderen Stellen verteilt zur Sprache kommen. Verbindungen mit Membranstoffen gehen diese nur adsorbierten Pigmente nie ein, und man kann sie durch Extraktionsmittel dem Holze ohne weiteres entziehen (7).

---

1) F. C. v. FABER, Ber. Botan. Ges., *22*, 177 (1904). Von diesem Gesichtspunkte aus wären manche auffallende Angaben, wie jene von BOODLE, Ann. of Botan., *16*, 180 (1902), über Verholzung von Siebröhrenwänden, nochmals zu untersuchen. Hingegen dürfte es sich in der Verholzung von Wundgeweben [DEVAUX, Soc. Linn. Bordeaux (22. April 1903)] wohl um einen der Holzbildung analogen Prozeß handeln. — 2) CROSS u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *59*, 185 (1911). JEDLIČKA, Collegium (1913), p. 33. CROSS, Ber. Chem. Ges., *43*, 1526 (1910). — 3) A. v. HEDENSTRÖM, Chem.-Ztg., *35*, 853 (1911). — 4) M. KLEINSTÜCK, Ber. Chem. Ges., *45*, 2902 (1912). — 5) FR. WEIS, Botan. Zentr., *101*, 174 (1905). — 6) MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *84* (Juni 1881). — 7) Farben v. Hölzern: SCHRAMM, Jahresber. Ver. angewandt. Botan. (1907).

Das Vergilben und Bräunen von Holz unter Einfluß von Licht und Luft beruht möglicherweise auf den aromatischen Bestandteilen. Beim Vergrauen der Hölzer spielt nach SCHRAMM Eisengegenwart eine Rolle.

Nur das merkwürdige schwarze Pigment des Ebenholzes (**1**) sei hier noch erwähnt. Bezüglich dessen Genese und Natur hatte sich MOLISCH (**2**) dahin geäußert, daß die inneren Membranschichten der Tracheen Gummosis erleiden und die Gummimassen sodann „humifizieren". Im Kernholze von Diospyros Ebenum sollen 4,63% Humussäuren und 1,3% Humuskohle vorhanden sein. Auch BELOHOUBEK (**3**) nahm an, daß der schwarze Farbstoff des Ebenholzes nach allen seinen Eigenschaften als Kohle betrachtet werden müsse, deren Muttersubstanz noch nicht sichergestellt werden konnte. WILL und TSCHIRCH (**4**), von denen die letzte Untersuchung über den Ebenholzfarbstoff stammt, fanden, daß der Zellinhalt des Ebenholzes nicht als ein Humifikations- oder Carbonisationsprodukt aufzufassen sei, sondern daß er sich auf ganz normalem Wege aus dem hellen Splintsekrete durch sekundäre Einlagerung eines, allerdings gegen Reagentien sehr resistenten, schwarzen Farbstoffes bilde. Näheres ist über das Pigment nicht bekannt. Vielleicht handelt es sich um aromatische Substanzen. Ähnliche kohlenartige Massen finden sich auch anderwärts, wie im Pericarp der Compositen und auch in den Zellmembranen der Wurzel von Perezia (**5**) („Phytomelane").

Die bei verholzten Membranen von Monocotyledonen (Palmen) häufig vorkommenden braunen Farbstoffe sind in biochemischer Hinsicht noch gänzlich unbekannt.

Die bisherigen Kenntnisse vom Verholzungsprozesse genügen nicht, um uns eine klare Vorstellung von der biochemischen Bedeutung der Lignifikation zu verschaffen. Zweifellos läßt sich feststellen (LANGE, NATHANSON (**6**) und nach eigenen unveröffentlichten Beobachtungen), daß in den jungen Tracheiden die Verholzung immer im lebenden plasmaerfüllten Zustande eintritt. Zuerst verholzen hier die Schraubenleisten, während die Membran noch Cellulosecharakter aufweist. Zugleich mit Aufhören des Wachstums ist der Verholzungsprozeß beendet [SCHELLENBERG, WARBURG (**7**)], weswegen die physiologische Bedeutung der Verholzung direkt in einer Sistierung der Wachstumsfähigkeit gesucht wurde. Gegen diese Anschauungsweise läßt sich jedoch eine Reihe schwerwiegender Bedenken erheben, welche NATHANSON in treffender Weise dargelegt hat. Die mechanischen Veränderungen, welche die Zellwand durch Verholzung erleidet, wurden von SONNTAG (**8**) einer eingehenden Würdigung unterzogen; dieselben zählen jedoch nicht mehr in den Wirkungskreis der biochemischen Methodik.

LINSBAUERS (**9**) Ausführungen über den Zusammenhang zwischen Verholzung und Wasserökonomie sind zu unbestimmt, um als heuristisches Moment benutzbar zu sein. Eher wird an die konservierenden und antiseptischen Eigenschaften der aromatischen Holzbestandteile anzuknüpfen sein.

---

1) SADEBECK, Just Jahresber. (1887), *II*, 514. — **2**) MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak. (1879), *I*, I/II, 80. — **3**) BELOHOUBEK, Botan. Zentr. (1884), p. 293; Just Jahresber. (1884), *II*, 399; *I*, 176. — **4**) TSCHIRCH u. WILL, Arch. Pharm., *237*, 369 (1899). — **5**) Vgl. T. F. HANAUSEK, Sitz.ber. Wien. Ak., *116*, I (1907); Wiesner-Festschr. (1908), p. 139. O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (1913), p. 574. — **6**) LANGE, Flora (1891), p. 393. A. NATHANSON, Jahrb. wiss. Botan., *32*, 671 (1898). — **7**) SCHELLENBERG, Ebenda, *29*, 237 (1896). WARBURG, Ber. Botan. Ges., *11*, 425 (1893). — **8**) SONNTAG, Landw. Jahrb., *21*, 839 (1891); Ber. Botan. Ges. (1901), p. 138; Jahrb. wiss. Botan., *39*, 71 (1903). — **9**) K. LINSBAUER, Verhandl. Zool. Bot. Ges. Wien, *58*, [89] (1908).

§ 13.
Die verkorkten Zellhäute.

Als wesentliches Moment im chemischen Aufbau von Korkmembranen ist die hervorragende Beteiligung von Fettsäuren an der Zusammensetzung solcher Zellhäute anzusehen. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint mindestens die Hälfte der Korktrockensubstanz aus solchen Fettsäuren gebildet zu werden. Im übrigen sind unsere Kenntnisse über Verkorkung noch so lückenhaft, daß es z. B. noch zweifelhaft ist, ob Cellulose, und welche Kohlenhydrate überhaupt, in Korkschichten vorhanden sind. Aromatische Stoffe kommen neben Fettsäuren vielleicht regelmäßig im Kork vor; die Mittellamelle pflegt die bekannte Phloroglucinreaktion zu geben, doch ist Hadromal bisher im Kork noch nicht nachgewiesen worden. Sonst scheinen Oxydationsprodukte aromatischer Stoffe, Phlobaphene, im Kork kaum je zu fehlen. Der Aschengehalt des Korkes ist sehr gering.

1787 fand BRUGNATELLI (1), daß die Einwirkung von Salpetersäure auf Kork Korksäure entsteht, der wir heute die Konstitution

$$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

$$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

geben. BOUILLON LA GRANGE (2) entschied, daß dieser Stoff im Kork nicht vorgebildet ist und unterschied ihn scharf von der Oxalsäure. FOURCROY (3) verglich die Rinde verschiedener Bäume mit dem Kork der Korkeiche. CHEVREUL (4) behandelte Kork unter Druck mit kochendem Wasser; er gewann im Extrakte Farbstoffe, Gallussäure, stickstoffhaltige Substanz, Eisen, Kalk, Magnesiaverbindungen usw. Als er den Rückstand mit Alkohol auszog, gelangte er zu einer krystallisierbaren Substanz, die er „Cerin" nannte. CHEVREUL glaubte in dieser grundlegenden Arbeit, daß die färbenden, harzigen und fettigen Stoffe im Zellinhalte der Korkzellen vorkämen. Den in Wasser und Alkohol unlöslichen Anteil nannte er „Suberin". BOUSSINGAULT (5) gab dem Cerin die Formel $C_{32}H_{20}O$; er entdeckte, daß das „Suberin" großenteils in Alkali löslich ist und dieser lösliche Teil durch Säuren als brauner Niederschlag gefällt wird. Dieser Niederschlag gibt mit Salpetersäure behandelt Korksäure. Aus derselben Zeit stammen Untersuchungen über die Natur und Entwicklung des Korkes von DUTROCHET (6).

DOEPPING (7) gab dem von ihm dargestellten Cerin die Formel $C_{25}H_{20}O_3$. Durch Salpetersäurewirkung gewann er daraus die wachsartige „Cerinsäure" $C_{42}H_{34}O_3$. Den nach Behandlung des Korkgewebes mit Salpetersäure zurückbleibenden Teil erklärte DOEPPING als Cellulose. Suberin war für diesen Forscher der in Wasser, Salzsäure, Alkohol, Äther unlösliche Teil des Korkes. MULDER (8) betont, daß die Jodreagentien für Cellulose bei Kork wirkungslos sind. Er meint, daß keine Beziehungen zwischen Cellulose und Kork bestehen, daß der Kork eher mit der Cuticularsubstanz

---

1) L. BRUGNATELLI, Crells Ann. (1787), *I*, 145. — 2) BOUILLON LA GRANGE, Ann. de Chim., *23*, 42 (1797). — 3) FOURCROY, Système des connaiss. chim., *8* (1801). — 4) CHEVREUL, Ann. de Chim., *96*, 141 (1815); *62*, 313 (1807); Schweigg. Journ., *16*, 323 (1816). Über Suberin auch BRANDES, Schweigg. Journ., *32*, 393 (1821). — 5) BOUSSINGAULT, Compt. rend., *2*, 77 (1836); Journ. Chim. et Pharm. (2), *2* (1836). — 6) DUTROCHET, Compt. rend., *4*, 48 (1837). — 7) O. DOEPPING, Lieb. Ann., *45*, 286 (1843). — 8) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 507.

Verwandtschaft besitzen dürfte. MITSCHERLICH (1) fand die Resistenz des Korkes gegen konzentrierte Schwefelsäure auf. Von MOHL (2) rührt die Erfahrung her, daß Korkgewebe nach Behandlung mit Kalilauge, am schnellsten nach Kochen hiermit, die Eigenschaft erhält, sich mit Jodschwefelsäure blau zu färben. SIEWERT (3) bemühte sich, die Natur des Cerins näher aufzuhellen und untersuchte krystallisierende Fettsäuren aus dem Alkoholextrakt; seine „Decacrylsäure" sollte der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ entsprechen. HOFMEISTER (4) hielt Stickstoffgehalt von Korkmembranen für ein wesentliches Moment.

PAYEN (5) machte 1868 die wichtige Angabe, daß der Kork von Kartoffelknollen nach Erschöpfung mit Salzsäure, Essigsäure, Kalilauge und Wasser einen Rückstand liefert, welcher in Kupferoxydammoniak gänzlich löslich ist und als Cellulose anzusprechen sei. Mit dem Nachweise der Cellulose im Korkgewebe befassen sich weiter WIESNER (6) und HABERLANDT (7), welche sich zur Entfernung der „Inkrusten", wie PAYEN die Fettbestandteile des Korkes auch hier nannte, der Behandlung mit Chromsäure oder mit SCHULZEs Gemisch bedienten, und aus dem extrahierten Gewebe durch Kochen mit Kalilauge ein Präparat gewannen, welches sich mit Jodschwefelsäure leicht bläute. FRÉMY und URBAIN (8) nahmen im Kork 43% „Cutose", 29% „Vasculose", 12 % Cellulose und Paracellulose und 15% in Säuren und Alkalien lösliche Stoffe an. Ihre „Cutose" entspricht dem Suberin. HÖHNEL (9) teilte den Korkzellen eine stark verholzte Mittellamelle zu, welche beiderseits je eine Suberinlamelle und die Zellen innen auskleidend eine Celluloselamelle umgibt. Das Suberin ist nach HÖHNEL ebensowohl charakterisiert wie Cellulose und Lignin. Die tropfigen Bildungen, welche bei der zerstörenden Einwirkung von SCHULZEs Gemisch auf Korkmembranen beobachtet werden, nannte HÖHNEL „Cerinsäurereaktion".

Die Fettsäuren des Korkes wurden 1884 durch KÜGLER (10) zuerst mit Erfolg chemisch untersucht. Dieser Forscher erschöpfte Kork mit Chloroform und behandelte den Verdunstungsrückstand des Extraktes mit absolutem Alkohol. So wurde ein amorpher und ein krystallisierbarer Anteil gewonnen. Letzterer bestand aus langen farblosen Nadeln von F 250°, leicht löslich in Alkohol, Äther und von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O$. KÜGLER nannte die Substanz Cerin; in der Tat dürfte sie dem Cerin der älteren Autoren entsprechen. Nach THOMS (11) wäre Cerin eine phytosterinartige Substanz der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$ und gibt die Cholestolreaktion und andere Cholesterinproben. ISTRATI und OSTROGOVICH (12) schieden das Cerin in einen in Chloroform leichtlöslichen Anteil, den sie Friedelin nannten und das schwerer lösliche eigentliche Cerin. Cerin wäre $C_{27}H_{44}O_2$, seidige weiße Krystalle vom F=234—234,5°, Friedelin $C_{43}H_{70}O_2$, glänzende Nadeln von F 263—263,5°, schwächer linksdrehend als das Cerin. Der amorphe Anteil von KÜGLERs Korkextrakt enthielt Stearinsäure, eine neue Fettsäure (Phellonsäure) und Glycerin. Phellon-

---

1) MITSCHERLICH, Monatsber. Berlin. Ak. (18. März 1850). — 2) MOHL, Botan. Ztg. (1847), p. 497. Auch SCHACHT, Lehrb. d. Anat. u. Physiol., *1*, 287 (1856). — 3) SIEWERT, Ztsch. gesamt. Naturwiss., *30* (1867). — 4) HOFMEISTER, Pflanzenzelle (1867), p. 252. — 5) PAYEN, Compt. rend. (1868). — 6) WIESNER, Einleitung in die Techn. Mikrosk. (1867), p. 120. — 7) HABERLANDT, Österr. bot. Ztsch. (1874), Nr. 8. — 8) FRÉMY u. URBAIN, Journ. Pharm. et Chim. (5), *5* (1882). — 9) F. VON HÖHNEL, Sitz.ber. Wien. Ak., *76*, I, 527 (1877). — 10) K. KÜGLER, Diss. (Straßburg 1884); Arch. Pharm., *22*, 217 (1884); Ber. Chem. Ges., *17* (1), Ref. 213 (1884). — 11) H. THOMS, Chem. Zentr. (1898). *II*, 1102. — 12) C. ISTRATI u. A. OSTROGOVICH, Compt. rend., *128*, 1581 (1899); Bull. Soc. Chim. (3), *7*, 164 (1899).

säure gewann KÜGLER aus dem mit Chloroform und Alkohol erschöpften Korke durch zweitägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erkalten des filtrierten Extraktes schied sich ein Niederschlag aus, aus dem durch Salzsäure und Trennung nach HEINTZ (1) Stearinsäure und Phellonsäure $C_{22}H_{42}O_3$ erhalten wurde. Krystallisierte Phellonsäure schmilzt bei 96°, ist in kaltem Alkohol sehr wenig löslich. Vom Korkrückstand gibt KÜGLER noch Cellulose an. KÜGLERs Korkanalyse ergab in Summa:

Chloroformextrakt	13,00%,	hiervon 2,9% Cerin, 10,1% Fettsäuren
Alkoholextrakt	6,00%	Gerbstoffe.
Alkoholisches Kaliextrakt . .	32,65%,	hiervon 30% Säuren, 2,65% Glycerin
Wasserextrakt	8,00%	
Cellulose	22,00%	
Wasser	5,00%	
Asche	0,5 %	
Rest.	12,85%,	wurde von KÜGLER als „Lignin" bezeichnet.

Das Suberin ist für KÜGLER ein eigentliches Fett, welches durch die gewöhnlichen Lösungsmittel für Fett aus Kork nur wegen des schwierigen Eindringens der Solventien nicht extrahiert wird

Weitere wichtige Aufklärungen über die Fettsubstanzen des Korkes lieferte 1890 GILSON (2). GILSON kochte Flaschenkorkpulver mit 3%iger alkoholischer Kalilauge 3/4 Stunde lang auf dem Rückflußkühler. Das heiß filtrierte Extrakt setzte beim Erkalten einen krystallinischen Rückstand ab. Die färbenden Bestandteile des letzteren wurden durch Behandlung mit 25%iger, schwach alkalisch gemachter Kochsalzlösung entfernt. Der nun weiße Rückstand enthielt Cerin und phellonsaures Kali, von denen das Cerin durch siedenden Äther in Lösung gebracht und abgetrennt werden konnte. Aus dem von Cerin und Phellonsäure befreiten Kalialkoholextrakte des Korkes erreichte es GILSON nun in sehr geschickter Weise durch Herstellung der Fettsäure-Magnesiumsalze zwei weitere Fettsäuren zu isolieren, die krystallisierte Phloionsäure und die amorphe Suberinsäure. Die drei Korkfettsäuren charakterisierte GILSON folgendermaßen:

1. Phellonsäure. Krystallinisch, F 95—96°, Zusammensetzung $C_{22}H_{43}O_3$; geht bei 170—180° bei Luftabschluß in ein Anhydrid über. Die Säure selbst, wie ihre Salze geben mit Chlorzinkjodlösung eine rotviolette Färbung, und GILSON meint, daß frühere Forscher bei ihren Angaben über Cellulosereaktionen von Kork möglicherweise öfters nur die Phellonsäurereaktion beobachtet hätten. Phellonsäure ist einbasisch.

2. Suberinsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur fadenziehend, halbflüssig. Formel: $C_{17}H_{30}O_3$. Das amorphe Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

3. Phloionsäure. Feine weiße Nädelchen, F 120—121°. Nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure war die Zusammensetzung $C_{11}H_{21}O_4$, nach mehrwöchigem Trocknen $C_{22}H_{40}O_7$.

Bezüglich der Phellonsäure hatte M. v. SCHMIDT (3) angenommen, daß es sich um eine cyclische einbasische gesättigte Oxysäure handle. Doch

---

1) HEINTZ, Journ. prakt. Chem., *66*, 7 (1855). — 2) GILSON, La Cellule, *6*, 63 (1890). FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *228*, 690 (1890). — 3) M. v. SCHMIDT, Monatsh. Chem., *25*, 277, 302 (1904); *31*, 347 (1910). ZEISEL, Journ. prakt. Chem., *84*, 317 (1911); *85*, 226 (1912).

fanden in neuester Zeit SCURTI und TOMMASI (1), daß die Formel der Phellonsäure in $C_{22}H_{44}O_3$ umzuändern sein dürfte und daß die Eigenschaften der Phellonsäure in befriedigender Weise mit dem Verhalten der α-Oxybehensäure übereinstimmen, so daß sich die Konstitution dieser Fettsäure in einfacherer Weise aufklären ließe, als es früher den Anschein hatte.

Im Kork von Quercus Suber fand GILSON im ganzen 44% rohe Fettsäuren, wovon 8% unreine Phellonsäure, 36% Suberinsäure und nur sehr wenig Phloionsäure waren. Im Kork von Ulmus suberosa wurde Phloionsäure überhaupt nicht gefunden.

Das mikrochemische Verhalten von Korkgewebe ist nach GILSON folgendes (2): Natürlicher Eichenkork gibt Gelbfärbung mit Chlorzinkjod, gleichmäßige Rotfärbung in allen Membranschichten mit Phloroglucin-HCl, und in den meisten Zellen lange Nadeln von Cerin. Erschöpfung mit Chloroform ändert an diesem Verhalten nichts. Werden die Schnitte jedoch längere Zeit mit konzentrierter Sodalösung gekocht, so erscheinen die inneren Membranschichten mehr weniger gefaltet und von der Mittellamelle getrennt. Die braunen Farbstoffe sind nun entfernt, Chlorzinkjod färbt alles gelb. Mehrstündige Behandlung mit 40% Natronlauge oder kurzes Kochen mit dieser Lauge, hierauf Auswaschen in Wasser, liefert Präparate, in denen sich die Membranen mit Chlorzinkjod rotviolett oder kupferrot färben lassen. Schaltet man hinter die Kalibehandlung eine Extraktion der Schnitte mit siedendem Alkohol ein, so bleibt die erwähnte Chlorzinkjodreaktion aus. Andauernde Einwirkung von heißen konzentrierten Ätzlaugen läßt nur die Mittellamellen zurück, welche verschieden starke Phloroglucinreaktion geben. Umgekehrt zerstört das SCHULZEsche Gemisch die Mittellamellen früher als die Suberinlamellen. Läßt man nach Behandlung mit dem Macerationsgemisch einige Augenblicke Kalilauge einwirken, wäscht aus und legt in Chlorzinkjodlösung ein, so färben sich die Reste der Mittellamelle blau, die Suberinlamelle aber kupferrot.

GILSON betonte, daß es unzulässig sei, den Kork als eigentliches Fett zu betrachten und von einer Mischung von Fett und Cellulose zu sprechen. Für GILSON ist das Suberin eine Mischung von wenig löslichen zusammengesetzten Estern, Kondensations- oder Polymerisationsprodukten verschiedener Säuren.

Inwieweit die Korkfettsäuren als Glycerinester und als freie Säuren vorkommen, ist aus den vorliegenden Angaben über die gefundenen Glycerinmengen nicht zu ersehen. Es wäre auch an lactonartige Anhydride dieser Säuren zu denken, doch konnte sich v. SCHMIDT nicht von dem Vorhandensein eines Phellonsäureanhydrids überzeugen. Nach diesem Autor enthält der durch Chloroform extrahierbare Teil des Korkes außer Cerin auch ziemlich viel Fettsäureglyceride. Der Rückstand aber enthält wahrscheinlich nur verseifbare Anhydride und keine Glyceride mehr. Im jungen Kork sollen wahrscheinlich nur Glyceride vorkommen. Es ist auch noch nicht entschieden, ob andere noch unbekannte Fettsäuren verbreitete Korkbestandteile sind. Die drei von GILSON studierten Säuren sind wohl sämtlich Oxyfettsäuren, und die Suberinsäure dürfte ungesättigt sein. Doch denkt GILSON auch daran, daß Aldehydo- oder Ketogruppen in solchen Säuren vorhanden sein könnten. Die Bildung von Korksäure ist auch sonst aus

1) F. SCURTI u. TOMMASI, Ann. Staz. Chim. Agrar. Roma (2), *6*, I, 67 (1913). — 2) Vgl. auch O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (Berlin 1913), p. 598.

Oxyfettsäuren beobachtet. So erhält man aus Ricinusöl nach MARKOWNIKOFF bis 13% Korksäure (1).

Kohlenhydrate verkorkter Zellwände. Die früher ziemlich allgemein anerkannte Meinung, daß verkorkte Membranen Cellulose enthalten, hat in neuerer Zeit VAN WISSELINGH (2) zu erschüttern gesucht. Nach diesem Autor kann man an der mit Ätzkali oder Chromsäure behandelten Suberinlamelle nicht allein mit Chlorzinkjod, sondern mit Jodjodkali allein eine violette Färbung erhalten. Ferner wird durch Erhitzen von Schnitten aus Korkgewebe in Glycerin auf 250—290° das ganze Suberin zerstört, ohne daß Cellulose nachweisbar zurückbleiben würde. Demgegenüber deuten die erwähnten mikrochemischen Beobachtungen GILSONS darauf hin, daß mindestens in gewissen Schichten der Korkmembran Kohlenhydrate vorkommen, welche sich gegen die Jodreagentien analog der Cellulose verhalten, und es ist zu berücksichtigen, daß bei der von WISSELINGH angewendeten Methode Hemicellulosen zerstört werden müssen, eventuell auch geringe Quantitäten von Cellulose vielleicht übersehen werden konnten. Allerdings sind mit Rücksicht auf das Verhalten des Kaliumphellonates zu den Jodreagentien die älteren Angaben über Cellulose in Korkzellwänden nicht mehr als beweiskräftig anzusehen. Aus jüngster Zeit liegt nun die bemerkenswerte Angabe von ZEMPLÉN (3) vor, wonach man nach dem Verfahren von CROSS und BEVAN zur Isolierung von Cellulose aus Kork zu einem Produkt gelangt, das in seinem allgemeinen Verhalten an Cellulose erinnert, in Kupferoxydammoniak löslich ist, bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert, jedoch nach der SKRAUPschen Acetolyse keine Cellobiose-Oktacetat zu gewinnen gestatten. Woran dies liegt, ist noch unentschieden. Jedenfalls sprechen diese Befunde für die Wahrscheinlichkeit, daß wirklich in verkorkten Zellwänden celluloseartige Kohlenhydrate enthalten sind.

Nachdem COUNCLER (4) beim Destillieren von Rinden mit Salzsäure nicht unerhebliche Mengen von Furfurol erhalten hat, so ist daran zu denken, daß auch Pentosane im Kork vorkommen. Möglicherweise enthält die verholzte Mittellamelle auch Xylan. Nach COUNCLER enthält Fichtenrinde 10,32—11% Pentosan, Eichenrinde 11,56—14,89%, Buchenrinde 15,84 bis 16,89% und die Rinde von Pinus Strobus 10,62% an Pentosanen.

Gerbstoffartige und phlobaphenartige Stoffe sind im Kork immer vorhanden. Allerdings weiß man nicht, ob hiervon auf die Membranen ein erheblicher Teil fällt. Teilweise handelt es sich sicher um Inhaltsstoffe einzelner Korkzellen, die leicht mit Wasser oder Alkohol extrahierbar sind. Das Hadromal, der aromatische Aldehyd des Holzes, scheint, wie erwähnt, ein regelmäßiger Bestandteil von Korkmembranen zu sein. KÜGLER fand im Kork kleine Mengen von Coniferin und Vanillin auf. Bezüglich des Vanillins wurden diese Befunde in neuerer Zeit durch BRÄUTIGAM und THOMS bestätigt (5).

Die Aschenstoffe des Korkes betragen nach KÜGLER nur ½% der Trockensubstanz und enthalten relativ viel Mangan. Nach der Analyse von Korkholzabschabsel durch MASTBAUM (6) enthält die Asche davon 20,87% CaO, 4,62% MgO, 3,79% Fe und Al, 5,55% K_2O und 1,88% PO_4.

1) MARKOWNIKOFF, Journ. Russ. Chem.-Phys. Ges. (1893), I, 378; Ber Chem. Ges., *26*, III, 3089 (1893). — 2) VAN WISSELINGH, Arch. Néerland., *12*, I (1888); Just Jahresber. (1888), *I*, 689; Arch. Néerland., *26*, 305 (1893); Verhandl. Akad. Amsterdam (1892); Chem. Zentr. (1892), *II*, 516. — 3) G. ZEMPLÉN, Ztsch. physiol. Chem., *85*, 173 (1913). — 4) COUNCLER, vgl. TOLLENS, Journ. f. Landw., *44*, 171 (1896). — 5) BRÄUTIGAM, Pharm. Zentr.halle, *39*, Nr. 38 (1898). THOMS, Ebenda, Nr. 39. — 6) H. MASTBAUM, Chem.-Ztg., *30*, 39 (1906).

Auf dem reichlichen Gehalte des Korkes an fettähnlichen Stoffen beruht auch sein Speichervermögen für einige in Fett leicht lösliche Farbstoffe. So für Chlorophyll und Alkanna wie CORRENS (1) fand, für Cyanin nach ZIMMERMANN (2), ferner für Sudan III, Orleanfarbstoff nach SONNTAG (3). LAGERHEIM (4) hat noch einige andere Farbstoffe als Korkreagentien namhaft gemacht. Auch die Reduktion von Osmiumsäure gehört zum Fettcharakter des Korkes und deutet auf ungesättigte Fettsäuren hin (5).

DRABBLE und NIERENSTEIN (6) gaben an, daß man durch Einwirkung von Säuren auf eine Mischung von Formaldehyd und Phenol, bzw. Oxybenzoesäure und Gerbsäure Produkte erhalte, die ein ähnliches mikrochemisches Verhalten zeigen wie Kork. Es kann sich wohl bloß um einige äußerliche Analogien handeln.

Bezüglich der Entstehung der Verkorkung ist zu bemerken, daß sowohl ein nachträgliches Verkorken ursprünglicher Cellulosewände vorkommt, wie in der unmittelbaren Nachbarschaft verletzter Zellen, als auch Anlage von Membranen, die zur sehr frühzeitigen Verkorkung von vornherein bestimmt sind, wie bei den Phellogenzellen. In allen Fällen ist mit dem Eintritte der Verkorkung ein Absterben des lebenden Zellinhaltes verbunden, und es ist bisher nur bei Hakea gelungen, andauernd lebende Zellen zu beobachten, die nach dem mikrochemischen Verhalten zu urteilen, verkorkte Membranen besitzen (7).

§ 14.
Cutinisierte Zellmembranen.

Die Cuticula, welche als abschließende Schutzhaut die Oberfläche der grünen Teile bei Landpflanzen zu überziehen pflegt und als Schutz gegen intensivere Wasserdampfabgabe fungiert, zeigt in ihrem ganzen chemischen Verhalten so viele Analogien mit verkorkten Membranen, daß noch mehrere Autoren der Neuzeit sich dahin aussprachen, daß Cuticula und Kork denselben chemischen Aufbau haben dürften. So tat es v. HÖHNEL, und auch ZIMMERMANN (6) hob die große Übereinstimmung hervor, welche das Verhalten von Cuticula und Kork gegen Farbstoffe: Chlorophyll, Alkannin, Safranin zeigt. Hingegen konnte VAN WISSELINGH (9) auf mehrere bemerkenswerte Differenzen im chemischen Verhalten von Kork und Cuticula hinweisen.

Die Cuticula ist gegen zerstörende Einflüsse aller Art höchst resistent. Schon BROGNIART (10) beobachtete die Widerstandsfähigkeit der Oberhautschicht von Landpflanzen gegen längere Fäulnis der Gewebe. MOHL (11) sah, daß auch konzentrierte Schwefelsäure lange Zeit hindurch die Cuticula unversehrt läßt; er gab an, daß sich die Cuticula mit Jodschwefelsäure gelb färbt und sah in der Bildung der Cuticula an den

---

1) CORRENS, Sitz.ber. Wien. Ak., *97*, 658, Anm. — 2) ZIMMERMANN, Ztsch. wiss. Mikrosk., *9*, 58 (1892). — 3) P. SONNTAG, Ztsch. wiss. Mikrosk., *24*, 21 (1907). — 4) G. LAGERHEIM, Ebenda, *19*, 525 (1902). PETIT, Botan. Literaturblatt (1903), p. 280. — 5) Mikrochemisches vgl. auch H. MÜLLER, Botan. Ztg., *64*, I, 53 (1906). KROEMER, Wurzelhaut, Hypodermis usw. (Marburg 1903); Bibl. bot., LIX. — 6) E. DRABBLE u. NIERENSTEIN, Biochem. Journ., *2*, 96 (1907). — 7) F. SCHNEE, Diss. (Leipzig 1907). Vgl. auch MYLIUS, Das Polyderm, Diss. (Marburg 1912). — 8) ZIMMERMANN, Botan. Mikrotechn. (1892), p. 146. — 9) WISSELINGH, Verhandl. Akad. Amsterdam (2), *3*, Nr. 8 (1894); Arch. Néerland, *28*, IV/V (1894); Botan. Zentr., *62*, 234 (1895). — 10) A. BROGNIART, Ann. Sci. Nat. (1), *18*, 427 (1830); *21*, 65 (1835). — 11) v. MOHL, Linnaea (1842), p. 401; Vermischte Schriften (1845), p. 266.

Epidermiszellen nicht nur eine chemische Umwandlung der Celluloseschichten, sondern auch eine Strukturänderung. MULDER (1) wies gleichfalls auf die hohe Resistenz der Cuticula gegen konzentrierte Mineralsäuren hin und gab für die Epidermis von Phytolaccablättern und von den dick cuticularisierten Agaveblättern folgende Zahlen:

	Phytolacca decandra			Agave americana	
C	52,90%	52,70%	C	63,51%	63,28%
H	6,79	6,80	H	8,82	8,89
O + N	40,31	40,50	O + N	27,67	27,83

MITSCHERLICH (2) erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cuticula von Aloe lingua Korksäure und Bernsteinsäure als Oxydationsprodukte. SCHACHT (3), welcher die Cuticula als Sekretionsprodukt der Oberhautzellen ansah, entdeckte, daß die Cuticula in der Regel von kochender Kalilauge leicht angegriffen wird, und zerfällt oder gelöst wird. MOHL (4) machte darauf aufmerksam, daß die Cuticula nach Kochen in Ätzkali Cellulosereaktionen gibt. Auch HOFMEISTER (5) erklärte auf Grund des Verhaltens der Cuticula gegen Ätzkali oder SCHULZES Macerationsgemisch die Gegenwart von Cellulose darin für erwiesen, nahm jedoch im Anschlusse an ältere Analysen von PAYEN (6) Stickstoffgehalt der Cuticula an, worauf nach HOFMEISTER auch das mikrochemische Verhalten hindeuten sollte; er betonte ferner die Übereinstimmung von Cuticula und Kork.

FRÉMY und URBAIN (7) beschrieben den Hauptbestandteil der Cuticula als „Cutose". Zu deren Reindarstellung wurde die Cuticula von Agave mit siedendem Alkohol und Äther extrahiert und mit Kupferoxydammon von Cellulose befreit. Starke Säuren greifen die Cutose nicht an. Bei Behandlung mit kochender Lauge soll sie die krystallisierte Stearocutinsäure $C_{56}H_{48}O_2$ (F 76°) und die flüssige Oleocutinsäure $C_{28}H_{20}O_8$ liefern. HÖHNEL (8) untersuchte das Verhalten gegen verschiedene Reagentien bei Cuticula und Kork vergleichend. und konstatierte, daß die Cuticula gegen heiße Kalilauge entschieden widerstandsfähiger als Kork ist, doch wollen KÖNIG und HÜHN (9) Cutin und Kork in geradem Gegensatze hierzu dadurch unterscheiden, daß Cutin größtenteils mit Ätzkali verseifbar ist, Kork hingegen nicht. Es dürften wohl verschiedene Übergänge zwischen leicht und schwer verseifbarer Cuticularsubstanz vorkommen. Die Cuticula im engsten Sinne, d. h. das dünne, die äußere Oberfläche der Blätter überziehende Häutchen ist nach v. HÖHNEL frei von Cellulose. Mit GÉNEAU DE LAMARLIÈRE kann man diese Schichte als „Epicuticula" unterscheiden (10). Die angrenzenden cuticularisierten Membranschichten oder Cuticularschichten stellen sich als mit Cutin durchsetzte Celluloseschichten dar. WISSELINGH wollte daher die Cuticula durch den Gehalt an Cellulose vom Kork scheiden, dem er, vielleicht mit Unrecht, den Cellulosegehalt absprach. Auch konnte VAN WISSELINGH die aus Kork isolierbare Phellonsäure aus Cutin nicht erhalten. Die aus Cutin darstellbaren Fettsäuren scheinen von jenen aus Kork verschieden zu sein. Nach SUTTHOFF (11) ist Cutin eine wachsartige

1) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 499. — 2) MITSCHERLICH, Lieb. Ann., *75* (1850). — 3) SCHACHT, Lehrb. Anat. Phys., *1*, 133 (1856). — 4) MOHL, Botan. Ztg. (1847), p. 497. — 5) HOFMEISTER, Pflanzenzelle (1867), p. 249. — 6) PAYEN, Mémoir. sur les developpements, p. 114, 116. — 7) FRÉMY u. URBAIN, Ber. Chem. Ges., *10*, 90 (1877); Compt. rend., *93*, 926 (1882); Ann. Sci. Nat. (6), *13*, 360 (1882); Compt. rend., *100*, 19 (1885). — 8) F. v. HÖHNEL, Österr. bot. Ztsch. (1878), p. 81. — 9) KÖNIG u. HÜHN, Ztsch. Farbenindustr., *10*, 297 (1912). — 10) L. GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Rev. gén. Botan., *18*, 289 u. 372 (1906). — 11) W. SUTTHOFF, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *17*, 662 (1909).

Substanz, welche bei der Elementaranalyse 68,12—69,97% Kohlenstoff und 9,65—12,40% Wasserstoff ergibt. Nach Verseifung mit 20% KOH ließ sich mit Petroläther ein Alkohol $C_{17}H_{34}O$ vom Schmelzpunkte 55—56° extrahieren, und nach Ansäuern eine Säure der Zusammensetzung $C_9H_{18}O_2$ fällen; wahrscheinlich stellt sowohl dieser Alkohol als auch die Säure vorerst Gemische dar. GÉNEAU DE LAMARLIÈRE (1) machte darauf aufmerksam, daß die Cuticula gewisse Aldehydreaktionen (mit fuchsinschwefliger Säure, mit ammoniakalischem $AgNO_3$) gibt. Die Ursache dieses Verhaltens ist noch festzustellen. Hadromal ist ausgeschlossen.

Cutinisiert ist gewöhnlich auch die Exine der Pollenkörner (2). Wahrscheinlich war die Cuticularsubstanz auch ein Bestandteil des von älteren Chemikern [BRACONNOT, JOHN (3)] aus Pollenkörnern beschriebenen „Pollenin", welches schon FRITZSCHE (4) als zusammengesetztes Gemisch erkannte. Einige Erfahrungen zeigen, daß auf Rechnung der Cuticula ein hoher Anteil des Trockensubstanzgewichtes von Pollen fallen kann. Nach PLANTA (5) entfällt bei Coryluspollen 3,02%, bei Pinuspollen 21,97% auf „Cuticula". KRESLING (6) fand in Pinuspollen 19,06% „Cellulose". Von Pollenkörnern der Zuckerrübe gab STIFT (7) 11,06% Pentosane an, in anderen Analysen 12,26 und 7,27%. Ob sie aus Nucleoproteiden oder Zellmembranen stammen, ist unbekannt. Als „cutinisiert" oder „verkorkt" wurden vielfach Membranen von Sekretzellen [Milchzellen der Convolvulaceen: [ZACHARIAS (8), HÖHNEL (9)], von Sekretgängen (Umbelliferen), von Krystallzellen [Comesperma: CHODAT und HOCHREUTINER (10)] bezeichnet, aus dem einzigen Grunde, weil Chlorzinkjod diese Membraneschichten gelb färbt. Die Auskleidung der Umbelliferenölgänge, Vittae, ist von VAN WISSELINGH (11) einem näheren Studium unterzogen worden. Diese Membranschichten sind nicht so wie Cuticula in kochender Kalilauge gut löslich, sondern werden nur partiell angegriffen. Cellulose kann in diesen Membranschichten vorkommen oder fehlen. TSCHIRCH (12) hält es für möglich, daß hier Pektin und Protopektin vorkommen. Die Auskleidungen von Intercellularen (13) werden wohl wie TSCHIRCH. mit Recht annimmt, mit Cuticularisierung nichts zu tun haben, sondern aus Pektinsubstanzen, Pektin und Protopektin TSCHIRCHS, bestehen. Man hatte denselben irrigerweise in früherer Zeit öfters eine protoplasmatische Natur zugeschrieben und sie später als cutinisiert beschrieben.

Nach den Beobachtungen von TITTMANN (14) kann die Cuticula von Agave und Aloeblättern nach künstlicher Abtragung wieder regeneriert

---

1) L. GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Bull. Soc. Bot. Fr. (4), *3*, 268 (1903). — 2) Über die Membran der Pollenzellen: TH. BIOURGE, La Cellule, *8*, 45 (1892). — 3) BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *42*, 91 (1829). JOHN, Schweigg. Journ., *12*, 244 (1814). — 4) J. FRITZSCHE, Pogg. Ann., *32*, 481 (1834). — 5) PLANTA, Landw. Versuchsstat., *32*, 215 (1885); *31*, 97 (1884). — 6) KRESLING, Arch. Pharm., *229*, 389 (1891). — 7) STIFT, Österr. Ztsch. Zuckerindustr., *24*, 783 (1895); (1901) p. 43; Botan. Zentr., *88*, 105 (1901). — 8) ZACHARIAS, Botan. Ztg. (1879), p. 637. — 9) HÖHNEL, Ebenda (1882), p. 181, für Combretaceendrüsen. Mikrochemisches ferner bei O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (1913), p. 598. — 10) CHODAT u. HOCHREUTINER, Botan. Zentr., *55*, 108. — 11) WISSELINGH, Arch. Néerland., *29*, 199 (1895). — 12) TSCHIRCH, Ber. Pharm. Ges., *17*, 237 (1909). — 13) Vgl. RUSSOW, Dorpater Naturf. Ges. (23. Aug, 1884); Botan. Ztg. (1885), p. 491. SCHENCK, Ber. Botan. Ges., *3*, 217 (1885). BERTHOLD, Ebenda, *2*, 20 (1884). WISSELINGH, Arch. Néerland., *21* (1886); Botan. Ztg. (1887), p. 222. SCHIPS, Ber. Botan. Ges., *11*, 311 (1893). MATTIROLO u. BUSCALIONI, Malpighia, *7*, 305 (1893). FRANK, Beitr. z. Pflanzenphysiol. (1868), p. 154. GARDINER, Nature (1885). — 14) TITTMANN, Jahrb. wiss. Botan., *30*, 116 (1897). Für Caulerpa vgl. auch STRASBURGER, Bau u. Wachstum der Zellhäute (1882), p. 8.

werden. Daß die Cuticularbildung durch physikalische Faktoren, wie Luftfeuchtigkeit, Beleuchtung, Salzgehalt des Bodens stark, quantitativ beeinflußt wird, ist eine bekannte biologische Tatsache.

Die Bildung der Cuticula ist ein bis heute noch nicht gelöstes Problem. Es ist unbekannt, ob sich in den äußeren Membranschichten der Epidermis sukzessive ein Umbildungsprozeß der Zellhaut vollzieht, welcher in völligem Verschwinden der Cellulose und gänzlicher Cutinisierung endigt oder ob Stoffe vom Plasma fortdauernd ausgeschieden werden, die Membran durchwandern und dann gleichsam Auflagerungen bilden. Daß es sich um fettartige Substanzen handelt, würde keinen Gegengrund gegen die zweite Eventualität abgeben, da wir wissen, daß selbst fette Öle die Zellhaut in wasserdurchtränktem Zustande zu passieren vermögen.

§ 15.
Schleimige Epidermisüberzüge, fälschlich ebenfalls Cuticula genannt.

Die schleimige Oberhautdecke der Wurzeln sowie jene aller Teile von Wasserpflanzen werden meist nach einem nicht zu billigenden Sprachgebrauch ebenfalls als Cuticula bezeichnet. Da es sich um wasserdurchtränkte, sehr imbibitionsfähige Membranschichten handelt, welche notorisch von der Cuticula der Luftorgane von Landpflanzen ganz verschiedene biologische Funktionen erfüllen, so ist es wohl empfehlenswert, diesen Unterschied auch in der Benennung auszudrücken, und ich habe hierfür die Bezeichnung Mucosa als Sammelbegriff vorgeschlagen.

In chemischer Hinsicht sind die mucösen Überzüge gänzlich unbekannt. Chlorzinkjod färbt sie allgemein gelb.

In der Epicuticula von Wasserpflanzen nimmt Géneau de Lamarlière (1) Überwiegen von Pektinstoffen an, doch bildet Cellulose die Grundmasse dieser Hautschichten.

Die mikrochemischen Reaktionen der die „Aufzellen" und die Wurzelhaare überkleidenden schleimigen Membranschichten sind von Kroemer ausführlicher diskutiert und zusammengestellt (2).

Tittmann (3) hat für die Transversalwände der Cladophoren gezeigt, daß die Mucosa nach Zerschneiden des Fadens daselbst künstlich erzeugt werden kann, nachdem diese Zellwände zu äußeren Begrenzungsflächen geworden sind.

§ 16.
Membranschleime.

Durch Verschleimung von größeren und kleineren Schichtenkomplexen der Zellmembranen entstehen die im Pflanzenreiche nicht seltenen dicken Schleimüberzüge an der Außenfläche der verschiedensten Organe im befeuchteten Zustande. Es mag auch sein, daß manche Fälle von Schleimentwicklung im Inhalte von Zellen des Grundgewebes oder von Sekretbehältern (Schleimzellen, Schleimgänge) nicht, wie bisher ange-

---

1) L. Géneau de Lamarlière, Rev. gén. Botan., *18*, 289 (1906). — 2) Kroemer, Wurzelhaut, Hypodermis usw. (Marburg 1903); Bibl. botan., LIX. G. Rumpf, Rhizodermis, Hypodermis der Farnwurzel (Marburg 1904); Bibl. botan., LXII, 8. — 3) Tittmann, l. c., p. 136. Biolog. Literatur über die Mucosa der Wasserpflanzen: Ebenda u. Schenck, Anatomie d. submersen Gewächse (1896).

nommen wurde, auf Schleimbildung im Protoplasma, sondern auf Verschleimung der innersten Membranschichten, resp. auf Schleimbildung statt Membrandickenzuwachs zurückzuführen sind.

Die Blattepidermis ist bei nicht wenigen Pflanzenblättern Sitz einer diffusen Schleimbildung (z. B. Barosma, Serjania, Ericaceen), so daß entweder die ganze Epidermis oder Zellgruppen und einzelne Zellen Schleim produzieren (**1**). WALLICZEK hat gezeigt, daß der Sitz der Schleimbildung in der Innenwand der Epidermiszellen zu liegen pflegt, welche sich durch sekundäre Schleimmembranschichten verdickt. Ein weiteres Vorkommen verschleimter Epidermidalmembranschichten ist häufig bei Samenschalen [Sinapis und viele andere Cruciferen, Linum, Lythraceen, Plantago u. a. (**2**)]. Dabei kommen manchmal sehr merkwürdige Strukturen vor, wie die sich als scheinbare Haare vorstülpenden schleimigen Verdickungsmassen der Epidermis des Cupheasamens [CORRENS, GRÜTTER (**3**)].

Hier pflegt sich Außen- und Innenwand der Epidermiszellen, besonders erstere an der Ausbildung schleimiger sekundärer Membranverdickungen zu beteiligen. Verschleimung der Epidermis von Früchten ist für viele Nyctaginaceen bekannt [HEIMERL (**4**)]. Bei den Wasserpflanzen wird der manchmal außerordentlich mächtige Schleimüberzug der jüngeren Teile und Blattstiele [Brasenia, Cabomba: GOEBEL (**5**)] durch besondere Schleimhaare, in anderen Fällen durch Schleimdrüsen, Zotten, durch die Ränder von Stipulargebilden oder durch sogenannte „Intravaginalschuppen“ produziert (**6**).

Es wurde ferner Schleimbildung durch die an Intercellularen grenzenden Zellmembranen beobachtet [alpine Primeln: LAZNIEWSKI (**7**)].

An Wurzeln von Pflanzen, die auf sehr trockenen Wellenkalk-Standorten wuchsen, fand CONTZEN (**8**) eine besonders starke Schleimschichte von der Dicke der Wurzelrinde ausgebildet, welche als Schutz gegen Austrocknung dient.

In allen diesen Fällen ist sicher Verschleimung von Zellmembranen im Spiele. Auch der Schleim der Viscumfrüchte zählt zu den Membranschleimen. Jeder Schleimfaden beim Auseinanderziehen des verschleimten Fruchtfleisches entspricht einer Zelle und zeigt schraubige Struktur, die besonders nach Blaufärbung mit Chlorzinkjodlösung deutlich hervortritt (**9**). In den äußeren Schichten des Viscumschleimes handelt es sich nach TOMANN (**10**) um Celluloseschleim, in den inneren aber um Pektoseschleim; Loranthusfrüchte entwickeln nur Pektoseschleim.

Es kann jedoch selbst bei schleimbildenden Haaren die Schleimabsonderung im Protoplasma ohne Beteiligung der Zellmembranen ver-

---

1) Über Schleimepidermen: BARY, Vergl. Anatomie, p. 77. RADLKOFER, Monographie von Serjania (1875). FLÜCKIGER, Schweiz. Woch.schr. Pharm. (1873). TSCHIRCH, Angewandt. Pflanzenanat. (1889), p. 251. WALLICZEK, Jahrb. wiss. Botan., *25*, 227 (1893). — **2**) Schleimschicht von Samenschalen: TSCHIRCH, l. c., p. 193. — **3**) CORRENS, Ber. Botan. Ges., *10*, 143 (1892). W. GRÜTTER, Botan. Ztg. (1893), *1*, 1. POPOVICI, Diss. (Bonn 1893). — **4**) HEIMERL, Sitz.ber. Wien. Ak., *97*, I, 692 (1888). — **5**) K. GOEBEL, Pflanzenbiolog. Schilderung. (2), 2. Lief. (1893), p. 232. — **6**) Literatur: J. SCHRENK, Just Jahresber. (1888), *I*, 681. SCHILLING, Flora (1894), p. 280. Schleim an den Winterknospen von Wasserpflanzen: THEORIN, Arkiv f. Botan., *10*, Nr. 8 (1911). — **7**) W. v. LAZNIEWSKI, Flora (1896), p. 224. Ob die von NOACK, Ber. Botan. Ges., *10*, 645 (1892), von Orchideenwurzeln beschriebenen „Schleimranken“ hierher zählen, ist zweifelhaft. — **8**) F. CONTZEN, Verhandl. Phys.-med. Ges. Würzburg, *38* (1906). — **9**) Meine diesbezüglichen Beobachtungen sind wiedergegeben bei GJOKIC, Sitz.ber. Wien. Ak., *105*, I, 451 (1896). — **10**) G. TOMANN, Ebenda, *115*, I (1906).

laufen. So haben GARDINER und ITO (1) angegeben, daß bei den Haaren von Blechnum und Osmunda keine membranogene Schleimbildung vorliegt, und GROOM (2) hat bei einer Reihe von Colleteren, die dem Knospenschutze dienen, nachgewiesen, daß der produzierte Schleim in keiner Beziehung zu der Zellhaut steht.

In den Bereich der Schleimmembranen gehört jedoch nach TSCHIRCH und WALLICZEK (3) der schleimige Inhalt der innerhalb des Gewebes liegenden sehr analog gebauten Schleimzellen der Tiliaceen, Malvaceen und der Kakaosamenschalen. In diesen Fällen wird vom Plasma eine Schleimlösung zwischen Zellwand und Hyaloplasma ausgeschieden. Hier ist also der Schleim kein sekundär auftretendes Umwandlungsprodukt der Membran wie etwa bei Samenschalen-Epidermiszellen. Derselbe Entstehungsmodus gilt nach WALLICZEK auch für den Schleim der Cacteen, der von NÄGELI und von WIGAND für Verdickungsschichten der Zellwand erklärt worden war (4), von LAUTERBACH aber als Schleim plasmatischen Ursprunges hingestellt wurde (5). Bezüglich der Schleimzellen der Urticaceen, Girardinia u. a., wird von SCHORN (6) angegeben, daß es sich um geschichtete, nicht inkrustierte Schleimcystolithen handle, welche natürlich membranogenen Ursprunges sind, und als Wasserspeicherungsvorrichtungen dienen.

Der Schleim der Raphidenzellen gehört hingegen zu den „Inhaltsschleimen". Ebenso entsteht der Schleiminhalt der bekannten Schleimzellen in den Knollen epiphytischer Orchideen, wie schon FRANK dartun konnte (7), aus dem Plasmakörper. Auch diese Zellen dienen als Wasserspeicher. Hingegen sind die gleichartigen Zellen in den Erdknollen der Orchisarten wohl ebenso wie die Schleimendosperme mancher Leguminosen als Behälter von Reservekohlenhydraten anzusehen.

Die Membranschleime, soweit sie in den Kreis dieser Betrachtung fallen, scheinen nie die biologische Rolle von Reservestoffen zu spielen, sondern dienen als Mittel zum Festhalten des Wassers: Transpirationsschutz und Keimungsschutz, Quellungsmechanismus, zur Befestigung von Samen am Substrate, zum Schutze der Wasserpflanzen gegen tierische Feinde, als Gleitmechanismen usw. (8). RAVENNA und ZAMORANI (9) fanden, daß Leinsamen eine Hemmung ihrer Keimung erfahren, wenn man ihnen den Schleim der Samenschale wegwäscht, und denken, daß immerhin die Aufnahme von Zucker und Mineralstoffen aus dem Schleim eine gewisse Rolle bei der Keimung spiele.

In chemischer Hinsicht sind die Pflanzenschleime noch sehr unzureichend bekannt. Beziehungen zu Gummi und Pektinsubstanzen sind vielleicht nicht selten vorhanden, doch nie mit Bestimmtheit nachgewiesen. Die Membranschleime allgemein als Hydratationsprodukte der Cellulose anzusehen, wie es GARDINER (10) tat, ist eine viel zu weitgehende Be-

---

1) GARDINER u. ITO, Ann. of Botan., *1*, 27 (1887). — 2) P. GROOM, On Bud-Protection in Dicotyledons; Trans. Linn. Soc. Lond. (2), *3*, Pt. VIII (1893). — 3) TSCHIRCH, l. c., p. 125. WALLICZEK, l. c. Über Althaea-Schleimbehälter ferner A. GUIRAND, Botan. Zentr., *61*, 376 (1895). Rhamnus: HÖHNEL, Sitz.ber. Wien. Ak. (1881). Mikrochemisches bei O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (1913), p. 576. — 4) NÄGELI u. CRAMER, Vorkommen u. Entstehung einiger Pflanzenschleime (Zürich 1855). WIGAND, Jahrb. wiss. Botan., *5* (1865). — 5) LAUTERBACH, Botan. Zentr. (1889). — 6) F. SCHORN, Sitz.ber. Wien. Ak., *116*, I (1907). P. GUÉRIN, Bull. Soc. Bot., *57*, 399 (1910). — 7) A. B. FRANK, Jahrb. wiss. Botan., *5* (1865). — 8) Vgl. SCHRÖDER, Biolog. Zentr., *23*, 457 (1903). — 9) C. RAVENNA u. ZAMORANI, Atti Acc. Linc. Roma (5), *19*, II, 247 (1910). — 10) GARDINER, Proc. Cambridge Phil. Soc., *5*, 183 (1886).

hauptung. Im Wasser bilden alle Schleime kolloidale Lösungen. Sie lassen sich in einer Reihe von Fällen durch Ammoniumsulfat aussalzen, wie nach POHL die Schleime von Althaea, Linum und Cydonia (1). Chlorzinkjodlösung färbt Schleime meist nicht violett. Jene Schleime, welche damit eine violette Reaktion geben, hat TSCHIRCH als „Celluloseschleime" bezeichnet, z. B. jene von Cruciferensamen, Quitten- und Mistelschleim. Methylenblau und andere „pektinfärbende" Farbstoffe tingieren verschiedenen Beobachtern zufolge Pflanzenschleim sehr häufig, so auch Rutheniumrot. MANGIN (2) hat, auf das tinktorielle Verhalten der Membranschleime gestützt, verschiedene Gruppen unterschieden: Celluloseschleime, Pektinschleime, Calloseschleime und gemischte und unbestimmte Schleimarten. In die chemische Natur und Entstehung der Schleime ist jedoch damit schwerlich ein tieferer Einblick gewonnen. Zu den Celluloseschleimen rechnete PROLLIUS (3) auch den Schleim der Aloeblätter.

Bei der Hydrolyse geben die meisten Pflanzenschleime Arabinose und Galactose. Schon VAUQUELIN (4) stellte durch Behandlung von Leinsamenschleim mit Salpetersäure Schleimsäure dar, in neuerer Zeit CULLIVAN (5). A. HILGER (6) erhielt bei der Hydrolyse des Leinsamenschleims Galactose, Glucose, Arabinose und Xylose. Aus Quittenschleim gewannen GANS und TOLLENS (7) Arabinose. Nach den Untersuchungen von YOSHIMURA und HARLAY liefert auch der Opuntiaschleim Arabinose und Galactose (8). SCHIRMER (9) erhielt aus dem Schleime des Markes von Sassafras varriifolium vorwiegend Arabinose und auch Dextrose. Der Althaeaschleim ergab 5,47 % Araban, 8,21 % Galactan und 21,05 % vergärbare Zucker als Glucose gerechnet. Der Schleim von Ulmus fulva lieferte Galactan, Fructosan, 12,18 % Pentosane, 10,26 % Methylpentosane und 26,25 % Galactan.

Von den Pektinen unterscheiden sich die Schleime vor allem äußerlich durch den Mangel der Fähigkeit Gallerte zu bilden. Von Gummi kann man die Schleime durch chemische Gesichtspunkte derzeit schwer abtrennen, da unsere Kenntnisse der Hydratationsprodukte usw. noch viel zu lückenhaft sind. Vielleicht nimmt an der Konstitution der Pflanzenschleime Dextran einen Anteil, während Glucose bei Gummiarten und Pektinstoffen unter den Produkten der Hydrolyse fehlt. Jedoch dürfte die von KIRCHNER und TOLLENS (10) früher aufgestellte Ansicht, daß der Quittenschleim eine chemische Verbindung von Cellulose und Gummi repräsentiere, wohl schwerlich unseren jetzigen wissenschaftlichen Anforderungen entsprechen, wenn wir derzeit auch eine zutreffende Anschauung an die Stelle der älteren Vorstellungen noch nicht setzen können (11).

§ 17.
Die Bildung von Zellmembranen.

Obwohl das Problem, wie die Zellhaut entsteht, schon von den älteren Anatomen, wie MOHL, später von PRINGSHEIM, eines eingehenden

---

1) J. POHL, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 151 (1890). — 2) MANGIN, Bull. Soc. Botan., *41*, p. XL (1894). — 3) PROLLIUS, Arch. Pharm., *222*, 553 (1884). — 4) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *80*, 314 (1811). — 5) CULLINAN, Just Jahresber. (1884), *I*, 71. BAUER, Landw. Versuchsstat., *40*, 480 (1892). — 6) A. HILGER, Ber. Chem. Ges., *36*, 3198 (1903). — 7) GANS u. TOLLENS, Lieb. Ann., *249*, 245 (1889). — 8) YOSHIMURA, Agric. Coll. Tokyo, *2*, 207 (1895). HARLAY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *16*, 193 (1902). — 9) W. SCHIRMER, Arch. Pharm., *250*, 230 (1912). — 10) KIRCHNER u. TOLLENS, Lieb. Ann., *175*, 205 (1874). — 11) Ältere Lit.: MULDER, Journ. prakt. Chem., *15*, 293 (1838); *37*, 334 (1846). BRACONNOT, Berzelius Jahresber., *22*, 280 (1843).

Studiums gewürdigt worden ist und in neuerer Zeit auch mehrfach interessante experimentelle Erfahrungen und theoretische Gesichtspunkte hinzugekommen sind, kann man nur sagen, daß wir weit davon entfernt sind, dieses eminent chemische Problem heute mit chemischen Methoden erfolgreich angehen zu können. Wie zuerst die Beobachtungen von KLEBS über Membranbildung und plasmolysierte Protoplasten und ausgetretene Protoplasmaballen von durchschnittenen Vaucheriaschläuchen gelehrt haben, ist die Hautschicht des Plasmas nicht nötig, um Membranbildung um kernhaltige Protoplasmaportionen zu ermöglichen. Die von KLEBS (**1**) geäußerte Vermutung, daß kernlose Protoplasmakörper ohne lebende Kontinuität mit dem Zellkern zur Membranbildung nicht befähigt sind, schien nach den Untersuchungen von TOWNSEND (**2**) zuzutreffen, wonach die Membranbildung um anscheinend kernlose Plasmateile nur dann eintritt, wenn diese Ballen durch äußerst feine Plasmafäden mit kernhaltigen Portionen zusammenhängen. Jedoch hat PALLA (**3**) später in erneuten Untersuchungen gezeigt, daß vom Kern abgetrennte Plasmaballen Membranen ausbilden, was sich auch aus Beobachtungen von ACQUA (**4**) und von WISSELINGH (**5**) an kernlosen Spirogyrazellen zu ergeben scheint. Doch sind erneute Beobachtungen geboten, zumal die Kulturbedingungen offenbar nicht in allen Fällen die günstigsten gewesen sind und hierorts gemachte Wahrnehmungen gezeigt haben, daß man bei Kultur von Plasmaballen in verdünnter VAN 'T HOFFscher Chloridmischung bedeutend bessere Erhaltung durch lange Zeit gewährleisten kann. Zur Färbung der neuentstandenen Membranen setzt KLEBS der Nährlösung etwas Kongorot zu. Die jungen Zellwände sind sicher reine Cellulosewände.

Wie entsteht nun die Cellulose? Die älteste Ansicht nahm an, daß es sich um Ausscheidung von Celluloseteilchen aus dem Plasma handle. PRINGSHEIM stellte 1854 eine gänzlich abweichende Lehre auf, wonach sich die Hautschicht des Protoplasmas direkt in Cellulose umwandeln soll. Die Streitfrage, ob Ausscheidung oder Umwandlung, hat sich bis in die neueste Zeit fortgesetzt und mehrfach wurde beobachtet, daß sich Protoplasmastränge, welche zwei Plasmamassen verbinden, ganz in Zellhaut umwandeln können [KLEBS, TISCHLER (**6**)]. Aus neuerer Zeit liegen analoge Beobachtungen vor von den Haustorien des Embryosackes bei Pedicularis (**7**), vom Embryosack von Plantago (**8**), vom Fadenapparat der Synergiden (**9**) sowie auch von den Zellen der endotrophen Mycorrhiza epiphytischer Orchideen, wo sich an Stelle der Pilzknäuel schließlich vielfach verzweigte Stränge von Cellulose vorfinden (**10**). Ob man in diesen Fällen von Ausscheidung oder von Umwandlung in Membransubstanz sprechen soll, dürfte sich nicht leicht entscheiden lassen, da es sich in diesen Ausdrücken um nicht genügend scharfe Begriffe handelt und man in vielen Fällen ebensogut von Ausscheidung wie von Umwandlung sprechen könnte, wie TISCHLER (**11**), und besonders BIEDER-

---

1) G. KLEBS, Tagebl. 59. Vers. deutsch. Naturf. (1886); Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *II*, 500 (1888). HABERLANDT, Sitz.ber. Wien. Ak., *98* (1889). J. CLARK, Rep. Brit. Assoc. (1892), p. 761; Just Jahresber. (1892), *I*, 530. — **2**) TOWNSEND, Jahrb. wiss. Botan., *30*, 484 (1897). — **3**) E. PALLA, Ber. Botan. Ges., *24*, 408 (1906); *7*, 330 (1889). — **4**) C. ACQUA, Malpighia (1891), p. 3; Ann. di Bot., *8*, 43 (1910). — **5**) VAN WISSELINGH, Botan. Jaarboek Dodonaea (1907), p. 61. — **6**) TISCHLER, Ber. Königsberg. Ökon. Phys. Ges. (1899). — **7**) ED. SCHMID, Beihefte botan. Zentr., *20*, 285 (1906). — **8**) L. BUSCALIONI, Malpighia, *8* (1894). — **9**) A. HABERMANN, Beihefte botan. Zentr., *20*, 309 (1906). — **10**) F. CZAPEK, Sitz.ber. Wien. Ak., *118*, I, 1576 (1909). — **11**) TISCHLER, Biolog. Zentr., *21*, 247 (1901). —

MANN (1) in seinen interessanten Untersuchungen über „geformte Sekrete", treffend dargelegt haben. STRASBURGER (2) vertrat die Anschauung, daß bei der ersten Ausbildung der Teilungsmembran durch das aktive Filarplasma oder Kinoplasma Ausscheidung anzunehmen sei, daß aber in anderen Fällen, wie bei dem Cytoplasma, welches in die Massulablasen von Azolla einwandert, höchstwahrscheinlich aber auch bei der Bildung der Zellhautbalken von Caulerpa, von einer direkten Verwandlung des Cytoplasmas in Membranstoff gesprochen werden müsse.

Ganz unerklärt sind schließlich auch die Bildungen der Leisten und Stacheln des Exospors bei Farnpflanzen, wie z. B. bei Marsilia (3) oder der Exine von Pollenhäuten (4), die sich anscheinend ganz außerhalb des Kontaktes mit Cytoplasma vollziehen. Für die grobhöckerigen oder schaumigen Sporendecken, die man als Perispor zusammenfaßt, hat HANNIG den Zusammenhang mit den Periplasmodien der jungen Sporangien nachgewiesen (5). Trotzdem besteht jedoch kein Grund für die wachsende Zellmembran eine „Vitalität" anzunehmen, wie dies in neuester Zeit noch von VAN DER WOLK (6) geschehen ist.

Von großem Interesse ist für alle Fälle die zuerst von DIPPEL (7) festgestellte Tatsache, daß beim ersten Sichtbarwerden von Membranverdickungen am Protoplasmaschlauche selbst eine genau diesen Verdickungsleisten entsprechende Zeichnung sichtbar wird, was seither mehrfach Bestätigung erfahren hat (2). So drückt der lebende Protoplast der zu bildenden Membran gleichsam seine Form auf, oder mit BIEDERMANN zu sprechen, die Zellhaut ist ein „geformtes Sekret".

Die biochemische Forschung hätte mit der Eruierung derjenigen Stoffe des Plasmas einzusetzen, welche an der Cellulosebildung sowie an der Bildung der Zellwandstoffe überhaupt beteiligt sind. Man weiß nur so viel, daß in vielen Fällen unverkennbar Stärkeverbrauch bei der beginnenden Membranbildung zu beobachten ist. Nach den Beobachtungen von NOLL (8) sind im Zellsafte gut genährter Derbesiaexemplare Sphärite und faserartige Gebilde, beide anscheinend eiweißartiger Natur, stets zu beobachten, welche bei Verletzungen die Wundstelle verkleben. Diese Substanzen wurden von KÜSTER (9) mit dem Wundverschlusse in biologischen Zusammenhang gebracht, während NOLL diese Wirkung als zufällige ansieht und meint, daß es sich um Reservestoffe handle. Man könnte vielleicht an Glucoproteide denken, welche bei der Cellulosebildung eine Rolle spielen; doch fehlen noch alle Anhaltspunkte, um wissenschaftlich brauchbare Ansichten über den Chemismus der Membranbildung aufzustellen.

---

1) BIEDERMANN, Ztsch. allgem. Physiol. (VERWORN), *2*, 460 (1902). — 2) STRASBURGER, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 573 (1898). — 3) Vgl. STRASBURGER, Flora, *97*, 126 (1907). — 4) Z. WOYCICKI, Ber. Botan. Ges., *29*, 636 (1911). — 5) E. HANNIG, Flora, *102*, 335 (1911). — 6) P. C. VAN DER WOLK, Publicat. sur la Physiol. Végét. Nymwegen (1912). — 7) DIPPEL, Abhandl. Naturf. Ges. Halle, *10* (1868). CRÜGER, Botan. Ztg. (1855), ferner die Beobachtungen von ZACHARIAS an Chararhizoiden. — 8) NOLL, Ber. Botan. Ges., *17*, 303 (1899). A. ERNST, Flora, *93*, 520 (1904). — 9) KÜSTER, Ebenda, p. 77. KLEMM, Ebenda, *78*, 24 (1894).

II. Teil: Die Lipoide im Stoffwechsel der Pflanze.

Abschnitt 1: Die Nahrungslipoide der Pflanzen.

Die vielen fettartigen Bestandteile der Pflanzen sind chemisch und physiologisch heterogener Natur. Gemeinsam besitzen sie nur das generelle Vorkommen in jedem Zellplasma sowie die Löslichkeitsverhältnisse in der Beziehung zum Stoffaustausch der Zelle. Entstehung und Verwendung sind im übrigen bei allen diesen Stoffen, zu denen wir die eigentlichen Fette (Nahrungsfette im biologischen, Neutralfette im chemischen Sinn), ferner die Lecithide (Phospholipoide), Cerebroside, Phytosterine, Wachsarten und Chromolipoide zählen, sehr verschieden. Am passendsten werden wir zwei biologische Gruppen formieren, die wir als Nahrungslipoide oder Tropholipoide, und Cytolipoide unterscheiden.

Jedermann kennt die allgemeine Verbreitung der gemeinhin als „Fett" bezeichneten Stoffe, die wir als Nahrungslipoide zusammenfassen, und ihre wichtigsten chemischen Kennzeichen (1). Ebenso ist bekannt, daß es sich in den Fetten bei Tier und Pflanze um Reservestoffe handelt, welche das wichtigste Vorratsmaterial für die Energieproduktion in der Sauerstoffatmung darstellen.

Zweiundzwanzigstes Kapitel: Das Reservefett der Samen.

§ 1.
Vorkommen und Bedeutung.

Die Fette stellen unter den stickstoffreien Reservestoffen der Samen das häufigste Vorkommnis dar. Nach NÄGELIS eingehenden Untersuchungen (2) dürfte bei etwa $^4/_5$ aller natürlichen Phanerogamengruppen Fett als Hauptbestandteil des Samennährgewebes vorliegen. Fett und Kohlenhydrate schließen sich übrigens in ihrem Vorkommen nicht gegenseitig aus; man kann vielfach finden, daß in Stärkesamen der Embryo reichlich Fett enthält (Gräser), oder es kommt Fett neben Stärke oder Reservecellulose in den Nährgewebszellen selbst gemeinsam vor (Myristica, manche Papilionaceen und andere). Für viele Gattungen, Unterfamilien und Familien ist der Fettgehalt des Samennährgewebes recht charakteristisch; in anderen Fällen herrschen wieder stark wechselnde Verhältnisse, was aber wohl seltener ist.

---

1) Zusammenfassende Werke über die Chemie der Fette sind: BENEDIKT und ULZER, Analyse d. Fette u. Wachsarten, 5. Aufl. (Berlin 1908). F. ULZER u. J. KLIMONT, Allgem. u. physiolog. Chemie d. Fette (Berlin 1906). J. LEWKOWITSCH, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes, 4th Edit., 3 Vols. (London 1909). A. JOLLES, Chemie der Fette, 2. Aufl. (Straßburg 1912). C. BRAHM in Abderhaldens biochem. Handlexikon, *3*, 1 (1911). SCHAEDLER, Technologie d. Fette, 2. Aufl. (1892). W. GLIKIN, Chemie d. Fette, Lipoide u. Wachsarten (Berlin 1913), 2 Bde. — 2) NÄGELI, Die Stärkekörner (1858), p. 467 ff.

Bei NÄGELI finden sich diesbezüglich zahlreiche auf ausgedehnten mikroskopischen Beobachtungen fundierte Angaben, auf welche ich hier verweise. Es seien nur einige Hauptsachen kurz erwähnt. Unter den Gymnospermen sind die Coniferen (ausschließlich Gingko) mit Ölsamen typisch ausgerüstet. Bei den Monocotyledonen ist Fettgehalt des Embryos die Regel, auch wenn das Endosperm Stärke führt; häufig, wie bei der ganzen Liliiflorenreihe und den Palmen, führt das Endosperm Fett und Reservecellulose. Die Gräser haben meist Stärke-Endosperme, jedoch sind weiche, fettreiche Endosperme besonders bei den Aveneen, Apera, Alopecurus, Dactylis, Lepturus usw. in einer Reihe von Fällen beobachtet (**1**). Unter den Archichlamydeen ist Fettnährgewebe weitaus vorherrschend in der Verwandtschaft der Salicales, Fagales usw.; die Centrospermae führen im Embryo Fett und haben Stärkeendosperm; die Ranales haben größtenteils Fettnährgewebe; bei den Leguminosen wechselt Stärke mit Fett stark ab, die übrigen Gruppen haben meist Fettsamen. Bei den Sympetalen gehört Stärke im Nährgewebe geradezu zu den Ausnahmen.

Experimentell Bedingungen herzustellen, unter welchen ein sonst Stärke führendes Nährgewebe Fett speichert (und vice versa), ist bisher nicht gelungen. Nach NÄGELI kommt es aber bei keimungsunfähigen Gramineensamen mitunter vor, daß statt des normalen Stärkeendosperms ein Fettnährgewebe ausgebildet ist (Phragmites, Anthoxanthum, Alopecurus). Die fetthältigen Zellen des ruhenden Samennährgewebes pflegen ein ganz anderes Bild darzubieten als wir es vom tierischen Fettgewebe kennen. Große Fettropfen oder Fettvacuolen sind in intakten Endospermzellen nie nachgewiesen worden. Handelt es sich um Fette von hohem Schmelzpunkt, so sieht man bei 15—20° C Untersuchungstemperatur in den Nährgewebszellen ansehnliche Krystallbündel oder Einzelkrystalle, wie es z. B. von Theobroma, Myristica, Bertholletia, Elaeis sehr bekannt ist. Am häufigten aber ist das Fett im Plasma in äußerst feiner, wohl amikronischer, Emulsion vorhanden, welche optisch auch bei stärksten Vergrößerungen nicht auflösbar ist [„Ölplasma“ von TSCHIRCH (**2**)]. Morphologisch differenzierte „Ölbildner“ sind in Fettendospermen nicht vorhanden (**3**). Nach Eindringen von Wasser in die Zellen der Schnitte sind sofort deutliche Fettröpfchen wahrnehmbar. Hingegen konnte ANDREWS (**4**) bei ganzen Samen selbst nach 12stündiger Quellung in Wasser durch Zentrifugieren kein Fett abtrennen. Mit mehrtägigen Keimlingen gelingt jedoch der Versuch leicht.

Quantitative Verhältnisse. Bei den meist zu rein praktischen Zwecken vorgenommenen Fettbestimmungen in Samen wurde in der Regel nur das „Rohfett“, d. h. die Gesamtmenge aller in Äther löslichen Stoffe bestimmt; auch beziehen sich die Angaben vielfach auf ungeschälte Samen oder ganze Schließfrüchte. Für biochemische Zwecke ist natürlich die Untersuchung isolierter Nährgewebe mit Feststellung des Reinfettes erwünscht. Bei der gebräuchlichen „Rohfettbestimmung“ (**5**) werden 5 g möglichst fein zerriebenen Materials in eine fettfreie gewogene Papierhülse

---

1) M. MATLAKÓWNA, Bull. Ac. Sci. Cracovie (Mai 1912). — **2**) A. TSCHIRCH, Ber. Pharm. Ges., *10*, 214. KRITZLER, Aleuronkörner, Dissert. (Bern 1900). — **3**) WAKKER, Jahrb. wiss. Botan., *19*, 455, 473, 487. — **4**) F. M. ANDREWS, Ebenda, *38*, 2 (1903). — **5**) Näheres in J. KÖNIG, Untersuch. landwirtsch. u. gewerbl. wicht. Stoffe, 4. Aufl. (Berlin 1911) und anderen einschlägigen Handbüchern. Methodisches ferner bei C. LEHMANN, Pflüg. Arch., *97*, 419 (1903). W. VÖLTZ, Ebenda, p. 606. F. RUPPEL, Ztsch. f. analyt. Chem., *45*, 112 (1906).

„Schleicher & Schüll 80 × 33 mm" eingefüllt und bei 90° getrocknet und gewogen. Man erschöpft nun die Probe in einem der gebräuchlichen Extraktionsapparate (**1**), dessen Ätherkölbchen vorher austariert wurde, durch 6stündige Extraktion mit reinem absolutem Äther. Nach vollzogener Extraktion wird der Äther in Kölbchen verdunstet und das Kölbchen zurückgewogen; die Gewichtszunahme ist das „Rohfett". Seine Menge ist um mehrere Trockengewichtsprozente größer als jene des Reinfettes.

Man kann auch aräometrisch aus der Änderung der Dichte des Lösungsmittels den Fettgehalt bestimmen (**2**). An Stelle des Äthers wurde mit Vorteil Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff (**3**), oder nach ROSENFELD (**4**) ¼stündiges Auskochen mit Alkohol und darauf folgend 6stündige Chloroformextraktion verwendet. Die zuerst von LIEBERMANN (**5**) vorgeschlagene Methode der direkten Verseifung, welche zu tierphysiologischen Zwecken neuestens besonders von KUMAGAWA (**6**) weiter ausgebildet worden ist, schließt das Untersuchungsmaterial zunächst mit Kalilauge auf; die Seifen werden hierauf mit Schwefelsäure zerlegt, die freien Fettsäuren sodann mit Petroläther aufgenommen und entweder durch Wägung oder durch Titration quantitativ bestimmt. Auch kann man das Material zunächst nach KUMAGAWA mit Alkohol extrahieren und die Verseifung im Alkoholextrakt vornehmen. Die Werte aller dieser Methoden stimmen miteinander gut überein. Bei fettreichen Nährgeweben beträgt der Reinfettgehalt meist 50—70% der Trockensubstanz und kann selbst bis gegen 80% steigen. Es hat sich ergeben, daß fettreiche Samen im allgemeinen auch reicher an Eiweiß sind als Kohlenhydrat führende Nährgewebe. Dies illustrieren die nachfolgenden Zahlenwerte, welche ich dem bekannten Handbuch von KÖNIG (**7**) entlehne:

	Kohlenhydrate	Fett	Eiweiß in Proz. d. Trockensubst.
A. Kohlenhydratsamen:			
Triticum vulgare	68,65%	1,85%	12,04%
Fagopyrum esculentum . .	71,73	1,90	10,18
Pisum sativum	52,68	1,89	23,15
Chenopodium Quinoa . . .	47,78	4,81	19,18
Aesculus Hippocastanum .	68,25	5,14	6,83
Castanea vesca	43,71	2,49	3,80
Quercus pedunculata . . .	46,83	3,08	3,26
B. Fettsamen:			
Linum usitatissimum . . .	23,23%	33,64%	22,57%
Brassica Rapa	24,41	33,53	20,48
Papaver somniferum . . .	18,72	40,79	19,53
Cannabis sativa	21,06	32,58	18,23
Amygdalus communis . . .	7,84	53,02	23,49
Aleurites moluccana. . . .	4,88	61,74	21,38
Cocos nucifera	12,44	67,00	8,88

---

1) Hierzu AULD u. PICKLES, Chem. News, *99*, 242 (1909). — **2**) L. POUGET, Monit. scient. (4), *16*, II, 651 (1902). — **3**) O. RAMSTEDT, Chem.-Ztg. (1909), p. 93. W. GLIKIN, Pflüg. Arch., *95*, 107 (1903). — **4**) G. ROSENFELD, Zentr. inn. Mediz. (1905), Nr. 14 und in ABDERHALDEN, Handb. biochem. Arb.meth., *2*, 238 (1909). — **5**) L. LIEBERMANN u. SZÉKELY, Pflüg. Arch., *72*, 360; *108*, 481 (1905). — **6**) M. KUMAGAWA u. K. SUTO, Biochem. Ztsch., *8*, 212 (1907). INABA, Ebenda, p. 348. SHIMIDZU, Ebenda, *28*, 237 (1910). WATANABE, Ebenda, *41*, 71 (1912). KUMAGAWA, Abderhaldens biochem. Arb.meth., *5*, I, 477 (1911). SZÉKÉLY, Biochem. Ztsch., *42*, 412 (1912). L. BERCZELLER, Ebenda, *44*, 193 (1912). — **7**) J. KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genußmittel, 4. Aufl., *1* (Berlin 1903).

Ausnahmen, wie Pisum, Faba, Cocos, gehören zu den seltenen Fällen. Die Bedeutung dieses Verhältnisses ist noch unbekannt.

Für die ökonomischen Vorteile der Fettspeicherung ist die doppelte Eignung der Fette als Substanzen von hohem Kohlenstoffgehalt und Wärmewert einerseits und als Stoffe, welche mit den Mitteln des lebenden Organismus leicht oxydabel sind, andererseits wichtig. Hierbei kommt natürlich die Hauptbedeutung den Fettsäuren selbst zu, von denen 3 hochwertige Moleküle mit 1 Molekül Glycerin in 1 Fettmolekül zusammentreten. Bei Trioleinbildung z. B. geben 92 Gewichtsteile Glycerin (10,4 % des Trioleins) mit 846 Gewichtsteilen Ölsäure, 884 Gewichtsteile Triolein und 54 Gewichtsteile Wasser. 284 g oder 1 Mol. Stearinsäure enthält ebensoviel Kohlenstoff wie 594 g oder 3 Mol. Hexose; Stearinsäure hat 76 %, Traubenzucker 36,3 % Kohlenstoff. Fett ist demnach eine weitaus kompendiösere Form der Kohlenstoffspeicherung. Freilich ist eine intensive Sauerstoffaufnahme zu ihrer Ausnutzung erforderlich, und es ist bemerkenswert, daß intramolekulare Atmung im sauerstoffreien Raume bei Fettsamen fast gänzlich fehlt, also eine Energiegewinnung ohne Sauerstoffaufnahme aus Fett dem Organismus nicht in der Weise möglich ist, wie aus Zucker (1). Die Verbrennungswärme von Fetten ist sehr hoch und erreicht fast jene der kohlenstoffreichsten Pflanzenstoffe, wie Wachs und Terpene, die jedoch nicht als Oxydationsmaterial ausgenutzt werden können.

Die Wärmewerte von Fettstoffen im Vergleiche zu anderen Bau- und Abfallstoffen des Pflanzenorganismus betragen nach den Untersuchungen von STOHMANN (2) und LONGUININ (3) in kleinen Calorien:

Caprylsäure . . .	1138,7	cal. für 1 Mol Substanz (LONGUININ)
Laurinsäure . . .	1759,7	„
Myristinsäure . .	2061,8	„
Palmitinsäure . .	2371,8	„
Trilaurin	5707,7	„
Trimyristin	6607,9	„

Für je 1 g verbrannte Substanz nach STOHMANN in cal.:

Leinöl	9323	Myricatalg . .	8 974	Glycerin	4317
Olivenöl	9328	Carnaubawachs	10 091	Traubenzucker .	3692
Mohnöl	9442	Cetylalkohol .	10 348	Rohrzucker . .	3866
Rüböl I	9489	Terpentinöl .	10 852	Cellulose	4146
Rüböl II . . .	9619			Inulin	4070
Caprinsäure . .	8463			Stärke	4123
Palmitinsäure .	9226			Eiweiß	5567
Myristinsäure .	9004			Asparagin . . .	3428
Stearinsäure . .	9429			Bernsteinsäure .	3019
Japantalg . . .	8999				

Das Auftreten der Fettsäuren als Glycerinester spielt bei diesen Verhältnissen eine sehr geringfügige Rolle, da bei der Bildung der Fette aus

---

1) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Üb. d. intramolekulare Atmung u. Alkoholbildung (1901), p. 256. — 2) F. STOHMANN, Journ. prakt. Chem., *19*, 115 (1879); *31*, 273 (1885); Ztsch. f. Biolog., *13*, 364 (1894). — 3) W. LONGUININ, Compt. rend., *102*, 1240 (1886). Vgl. H. C. SHERMAN u. J. F. SNELL, Chem. Zentr. (1901), *I*, 1179.

Säuren und Glycerin, und bei der Verseifung der Fette nur ein relativ kleiner Energieumsatz stattfindet.

Historisches. Die chemische Erforschung der Pflanzenfette begann 1784 mit der Entdeckung des Glycerins als Fettbestandteil durch SCHEELE (1) und den gleichzeitig angestellten Verbrennungsanalysen von Fetten durch LAVOISIER. FOURCROY unterschied erstarrende und trocknende Öle (2). Die Bedeutung der Öle als Reservestoffe wurde, wie SENEBIERS (3) Darstellung zeigt, damals noch nicht erkannt, und noch DE CANDOLLE (4) war bezüglich der Bedeutung der Pflanzenfette als Reservestoffe unsicher. Bestimmter tritt die richtige Anschauung bezüglich der biochemischen Rolle der Fette erst bei TREVIRANUS und besonders bei MEYEN (5) auf. Durch die zahlreichen glänzenden Arbeiten CHEVREULS (6) wurde gezeigt, daß in den Fetten das Glycerin an eine Reihe von Säuren gebunden ist, von welchen er die Ölsäure, Margarinsäure und Stearinsäure unterschied. Die zweitgenannte wurde erst viel später durch HEINTZ (7) als ein Gemenge von Stearinsäure mit der im Palmöl durch FREMY entdeckten Palmitinsäure erkannt. CHEVŔEUL verdankt man auch die Kenntnis von der Natur und den Eigenschaften der fettsauren Alkalien oder Seifen; er lehrte endlich noch die Eigenschaften der Buttersäure, Capronsäure und Caprinsäure kennen.

§ 2.

Das Reinfett und seine Beimengungen. Physikalische Eigenschaften der Fette (8).

Das Ätherextrakt aus Fettendospermen enthält außer dem „Reinfett" eine große Menge verschiedener Stoffe, worunter wohl stets Lecithide, Phytosterine und eine geringe Menge von Fettfarbstoffen zu finden sind, außerdem mehr oder weniger verbreitet: Terpene, Harze, Benzolderivate, Glucoside, Pyridinderivate und andere Pflanzenalkaloide, Purinbasen, organische Säuren, Farbstoffe, auch mitunter Chlorophyll, ja auch sehr geringe Mengen stickstoffhaltiger Substanzen, worunter VAN KETEL (9) Enzyme (Emulsin) nachwies. Die Gesamtmenge dieser Beimengungen übersteigt, soweit bekannt, nicht 3 % des Extrakttrockengewichtes. Man vermindert das „ätherlösliche Nichtfett" merklich, wenn man nach DRAGGENDORFFS Vorschlag (10) zuerst Petroläther (Kp unter 45° C) als Extraktionsmittel anwendet, welcher viele harzartige ätherlösliche Stoffe ungelöst läßt; das Petrolätherextrakt kann man überdies noch mit Wasser ausschütteln.

Wichtig ist für die Fettanalyse die Abscheidung aller unverseifbaren Stoffe durch Anwendung einer geeigneten Verseifungsmethode.

---

1) SCHEELE, Crells Ann. (1784), *I*, 99. Auch J. D. BRANDIS, Commentatio de oleorum natura (1875), wies Glycerin in allen Pflanzenfetten nach. — 2) Vgl. auch CORNETTE, Crells Ann. (1786), *II*, 437. — 3) J. SENEBIER, Physiolog. végét. *2*, 370 (1800). — 4) A. P. DE CANDOLLE, Pflanzenphysiologie, deutsch v. RÖPER, *1*, 268 (1833). — 5) L. CHR. TREVIRANUS, Physiol. d. Gewächse, *2*, 46 (1838). F. J. F. MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol., *2*, 293 (1838). — 6) CHEVREUL, Ann. de Chim. (1), *88*, 225 (1815); Schweigg. Journ., *14*, 420 (1815); Ann. de Chim. et Phys. (2), *2*, 339 (1816); *7*, 155 (1817); *16*, 197 (1821); *23*, 16 (1823); Schweigg. Journ., *39*, 172 (1823). J. MOLESCHOTT, Physiologie d. Stoffwechsels (1851), p. 134. — 7) W. HEINTZ, Pogg. Ann., *87*, 553 (1852); *89*, 579 (1853). — 8) Hierzu F. RÖHMANN in Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 199 (1909). — 9) B. A. VAN KETEL, Chem. Zentr. (1895), *II*, 549. — 10) DRAGGENDORFF, Qualit. u. quantit. Analyse von Pflanzen (1882), p. 7.

Damit eliminiert man die Phytosterine, Fettalkohole, Alkaloide, Lipochrome und andere Beimengungen. Die Gesamtmenge der unverseifbaren Stoffe eruiert man nach der von KÖNIG gegebenen Vorschrift folgendermaßen:

10 g Substanz werden in einer Porzellanschale mit 5 g KOH und 50 ccm Alkohol 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbade erhitzt; man verdünnt hierauf die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt mit Petroläther (Kp unter 80^0) aus. Der Petroläther wird mit Wasser gewaschen, verdunstet und der Rückstand als „unverseifbar" in Rechnung gestellt.

Im verseifbaren Anteile des Rohfettes begegnen wir außer den Fettsäuren und Fettsäureglyceriden selbst, den Lecithinen und Harzsäuren. Zur Abtrennung der Harze und Harzsäuren kann man die Eigenschaft vieler dahin gehöriger Stoffe benützen, sich aus kaltem 70%igem Alkohol durch Zusatz von verdünnter Salzsäure abzuscheiden (**1**).

Der Verseifungsprozeß wird meist durch heiße alkoholische Natronlauge vollzogen. KÖNIG gibt folgende Vorschrift: 3—4 g Fett sind in einer Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 1—2 g NaOH und 50 ccm Alkohol zu versetzen und unter öfterem Umrühren 15—30 Minuten auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verseifung zu erwärmen. Weniger gut ist die Verseifung durch längeres Stehen in der Kälte (**2**). Trefflich für biochemische Untersuchungen geeignet ist die zuerst von KOSSEL und OBERMÜLLER (**3**) vorgeschlagene Verseifung mit Natriumäthylat. Nach der von KOSSEL und KRÜGER (**4**) herrührenden Vorschrift werden 5 g Fett mit 10 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, hierauf 10 ccm einer 5%igen Lösung von metallischem blanken Natrium in absolutem Alkohol (frisch bereitet!) hinzugefügt und eingedunstet. Der Prozeß ist nach 12 Minuten beendet und alles Fett verseift. Auch für mikrochemische Untersuchungen läßt sich diese Methode nach eigener Erfahrung ausgezeichnet verwenden. Zur Abscheidung der Seifen aus wässeriger Lösung wendet man Aussalzung an.

Die zu den nicht verseifbaren Anteilen des Rohfettes gehörenden gelben und rotgelben Fettfarbstoffe oder Lipochrome sind in der Regel in viel zu kleiner Menge vorhanden, als daß sie sich leicht isolieren ließen. Manche Palmenfette sind lebhaft orangegelb gefärbt; ferner ist von SCHRÖTTER (**5**) reichliches Vorkommen von krystallisierbarem Lipochrom im Arillarfett der Samen von Intsia (Afzelia) cuanzensis (Leguminosae) angegeben worden; es scheint sich hier um eine Substanz der Carotingruppe zu handeln, welche, abweichend vom gewöhnlichen Vorkommen, nicht an Chromatophoren gebunden, sondern im Fett gelöst reichlich auftritt.

Nach BOUCHARDAT (**6**) ist in Fetten nach der Verseifung ein schwach reduzierender und eine Phenylhydrazinverbindung gebender Stoff $C_{18}H_{28}O_4$ nachzuweisen. Auch stickstoffhaltige Substanzen sind beigemengt.

---

1) Über Trennung von Fettsäuren u. Harzen: BARFOED, Ztsch. analyt. Chem., *14*, 20 (1875). DRAGGENDORFF, l. c., p. 109. Zum Nachweis von Harzen empfiehlt MALACARNE, Chem. Zentr. (1903), *I*, 1440, die LIEBERMANNsche Cholestolprobe. — **2**) R. HENRIQUES, Ztsch. angewandt. Chem. (1895), p. 721; (1896), p. 221; (1897), p. 366. D. HOLDE, Chem. Zentr. (1896), *II*, 142. — **3**) A. KOSSEL u. K. OBERMÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 599 (1890). — **4**) KOSSEL u. M. KRÜGER, Ebenda, *15*, 321 (1891). HENR. BULL, Chem.-Ztg., *23*, 1043 (1899); *24*, 814 (1900). — **5**) H. v. SCHRÖTTER-KRISTELLI, Botan. Zentr., *61*, 33 (1895); Sitz.ber. Wien. Ak. (1893). — **6**) G. BOUCHARDAT, Compt. rend., *154*, 1620 (1912).

Die meisten Nährgewebsfette sind bei 15—20° C viscose Flüssigkeiten, im Gegensatze zu der Mehrzahl der Tierfette, welche bei Zimmertemperatur salbenartige bis feste Konsistenz besitzen. Bekanntlich hängt dies mit dem reichlichen Gehalte der Pflanzenfette an ungesättigten Fettsäuren zusammen, was schon Chevreul angegeben hatte. Doch fehlt es auch nicht an pflanzlichen Fetten, welche bei 15—20° C feste Massen bilden. Im allgemeinen kommen Fette mit höherem Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt nur in Samen tropischer Gewächse vor. Samenfett von niedrigem Schmelzpunkt enthalten Pflanzen gemäßigter Klimate ebensowohl wie solche aus heißen Klimaten. Bisher ist noch nicht untersucht worden, ob eine direkte Anpassung in der genannten Hinsicht bei Kultur einer Pflanzenart in gemäßigtem und heißem Klima möglich ist.

Als Beispiele führe ich an:

Nicht tropische Samenfette

	F		
Lallemantia iberica	— 34°	bis	— 35°
Pinus silvestris	— 30°		
Juglans regia	— 26°	„	— 28°
Cannabis sativa	— 25°	„	— 28°
Nicotiana tabacum	— 25°		
Papaver somniferum . . .	— 17,7°	„	— 20°
Helianthus annuus	— 16°	„	— 18,7°
Linum usitatissimum . . .	— 12°	„	— 27,5°
Vitis vinifera	— 11°	„	— 17°
Amygdalus communis . . .	— 10°	„	— 25°
Cucurbita pepo	— 15°		
Brassica rapa	— 10°	„	— 1°
Olea europaea	— 6°	„	+ 4°

Tropische Samenfette

	F		
Aleurites cordata	unter		— 17°
Croton tiglium	— 16°		
Thea sinensis	— 5°	bis	— 13°
Arachis hypogaea	— 2,5°	„	— 7°
Bertholletia excelsa	— 1°		
Sesamum indicum	0°	„	— 5°
Gossypium herbaceum . .	+ 2°	„	— 2°
Aleurites moluccana. . . .	0°		
Telfairia pedata	+ 7°		
Carapa guyanensis	+ 10°		
Cocos nucifera	+ 20°	„	+ 28°
Theobroma Cacao.	+ 30°	„	+ 34,5°
Allanblackia Stuhlmanni . .	+ 40°		
Myristica fragans	+ 45°	„	+ 51°

Der Erstarrungspunkt der verflüssigten Fette liegt in der Regel tiefer als der Schmelzpunkt des erstarrten Fettes; der Unterschied ist um so größer, je höher der relative Gehalt des Fettes an Stearin und Palmitin ist. Für Kakaobutter z. B. beträgt die Differenz zwischen E und F mindestens 5° C. Manche Fette zeigen die merkwürdige Eigenschaft, doppelten Schmelzpunkt

zu besitzen (1), was wahrscheinlich auf die Existenz fester und flüssiger Modifikationen zurückzuführen sein wird (2). Bezüglich der Methoden zur Schmelzpunkt- und Erstarrungspunktbestimmung bei Fetten sei besonders auf die Zusammenstellungen von König (3) hingewiesen. Man hat bei flüssigen Fetten auch vielfach zu praktischen Zwecken Viscositätsbestimmungen ausgeführt, über deren Resultate und Methodik z. B. das bekannte Werk von Benedikt und Ulzer Auskunft gibt.

Das spezifische Gewicht der Samenfette wird bei 15° C meist zu etwa 0,92 gefunden; es sinkt selten unter 0,9 und erreicht niemals 1,0. Die höchsten Werte besitzen stearinreiche Fette, worunter Theobroma Cacao bis 0,976, Myristica fragrans bis 0,995 erreicht. Näheres in der angefügten Übersichtstabelle und in den Werken von König und von Benedikt-Ulzer.

Das optische Verhalten der Fette ist in bezug auf Brechungsindex im verflüssigten Zustande und in bezug auf optische Aktivität von Interesse. Die meisten Samenfette haben einen Brechungsindex von 1,42—1,49 (4). Eine Wirkung auf die Schwingungsebene polarisierten Lichtes ist bei Fetten meist sicherzustellen (5). Einige Öle, wie Ricinusöl ($\alpha_D = +40{,}7^0$) und Crotonöl ($\alpha_D + 42{,}65^0$) sind stark rechtsdrehend. Die meisten Fette drehen nur schwach rechts oder links. Ihre optische Aktivität dürfte meist mit ihrem Gehalte an Phytosterin und Lecithin zusammenhängen.

Das ultramikroskopische Verhalten von kolloiden Fettlösungen (Oleosolen) haben Schneider und Just studiert (6). Wahrscheinlich sind selbst die Lösungen von Fett in organischen Solventien als Kolloidlösungen (Organosole) und nicht als echte Lösungen aufzufassen (7). Zur physikalischen Chemie der physiologisch wichtigen Ölemulsionen sind die Darlegungen von Ellis (8) zu vergleichen.

§ 3.

Die chemischen Eigenschaften der Fette.

Trotz der oft sehr differenten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Pflanzen- und Tierfette schwankt deren prozentische Zusammensetzung aus C, H und O in relativ engen Grenzen. In den Zusammenstellungen bei König finde ich den relativ niedrigsten C-Gehalt beim Ricinusöl (74,0 %), welches zugleich mit 15,71 % O das sauerstoffreichste Pflanzenfett darstellt; den höchsten C-Gehalt bei der stearinreichen Kakaobutter mit 78,01 %, welche nur 9,66 % O enthält. Die Zahlen für Wasserstoff bewegen sich zwischen 10,26 % bei Ricinus und 13,36 % bei Brassica Rapa. Der C-Gehalt schwankt von 9,43 % (Brass. Rapa) bis 15,71 % (Ricinus). Für Tierfette gibt König 76,5—76,61 % C, 11,9—12,03 % H und 11,36—11,59 % O an.

---

1) Vgl. H. Kreis u. Hafner, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *5*, 1122 (1902). — 2) Ad. Grün, Ber. Chem. Ges., *45*, 3691 (1912). — 3) Ferner E. Carlinfanti, Gazz. chim. ital., *39*, II, 353 (1909). Prouzergue, Chem. Zentr. (1912), *I*, 1150. A. Shukoff, Chem.-Ztg., *25*, 1111 (1901). Le Chatelier u. Cavaignac, Compt. rend., *156*, 589 (1913). — 4) F. Strohmer, Chem. Zentr. (1889), *II*, 213. Refraktionskonstanten: J. Klimont, Ztsch. angewandt. Chem., *24*, 254 (1911). R. K. Dons, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *13*, 257 (1907). — 5) W. Bishop, Hilgers Vierteljahr. üb. d. Fortschr. d. Chem. d. Nahr.- u. Genußmittel, *2*, 528 (1887). Péter, Bull. Soc. Chim., *48*, 483 (1887). M. Rakusin, Chem. Zentr. (1905), *II*, 523. — 6) Schneider u. Just, Ztsch. wiss. Mikrosk., *22*, 481 (1906). — 7) S. Loewe, Koll. Ztsch., *11*, 179 (1912). Adsorption: Loewe, Biochem. Ztsch., *42*, 190 (1912). — 8) R. Ellis, Ztsch. physik. Chem., *80*, 597 (1912). Oberflächenspannung von Seifenlösungen: Bottazzi, Rend. Acc. Linc. Roma (1912), p. 365.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bei Fetten behandelt NORMANN (1).

Die weitaus überwiegenden Bestandteile von Pflanzenfetten sind bekanntlich Ester des Glycerins mit Fettsäuren. Seifen oder fettsaure Salze von Alkalimetallen sind möglicherweise in Pflanzenzellen in geringer Menge vorhanden, aber noch nicht nachgewiesen. Die auffallende Angabe von HÉBERT (2) über Vorkommen von Kaliumoleat im Fruchtsaft von Musa paradisiaca ist noch nicht näher geprüft worden.

Bis in die neueste Zeit war man der Ansicht, daß die Pflanzenfette normale dreifache Ester des Glycerins mit einer einzigen Fettsäure seien. Es treten jedoch immer mehr Tatsachen zutage, welche lehren, daß gemischte Glyceride sehr verbreitet im Pflanzenorganismus vorkommen. HEISE, KLIMONT, KREIS und andere Chemiker (3) fanden Oleodistearin in Fett von Allanblackia Stuhlmanni, Garcinia indica, Theobroma Cacao, Shorea, Mangifera indica; Oleodipalmitin im Fett von Sapium sebiferum, Theobroma Cacao. Auch in Tierfetten sind Mischglyceride bereits nachgewiesen. Mischglyceride sind nicht leicht verseifbar, werden schwer ranzig; nach dem Schmelzen und Wiedererkalten hat die Substanz einen variablen Schmelzpunkt im Gegensatz zum krystallisierten Ausgangsmaterial. Dreifach gemischte Glyceride wurden auch bereits synthetisch dargestellt (4). Die Chemie der Monoglyceride und Diglyceride hat für die Kenntnis der Fette noch keine Bedeutung gewonnen, weil sich ungesättigte Glyceride als natürliches Vorkommnis noch nicht nachweisen ließen. Das Dierucin aus altem Rüböl ist nur ein Produkt der Zersetzung (5). Die Angabe von KASSNER (6), wonach das fette Öl der Hirse kein Glycerid sei, ist unbestätigt geblieben.

Die Glycerinfettsäure-Ester werden durch Basen und Säuren schon in der Kälte und sehr rasch bei höherer Temperatur gespalten. Wie bekannt verfügt die Pflanze auch über fettspaltende Enzyme (Lipasen). Wasser allein spaltet bei 200° Fette schnell auf. Trioleïn ist schwerer verseifbar als andere Glyceride. Wenn sich auch die Intermediärprodukte nicht immer leicht nachweisen lassen, so sprechen doch theoretische Gründe (7) dafür, daß der Abbau stufenweise erfolgt, so daß bei der Verseifung ungesättigte Glyceride entstehen, welche sukzessive vollständig zerfallen. Bei der Verseifung mit Äthylnatrium entstehen zunächst Glycerinnatrium und Fettsäureäthylester, welche sich sodann mit Wasser in NaOH, Glycerin, Äthylalkohol und Fettsäure umsetzen (8). Bei der alkalischen Spaltung von Rüböl in alkoholischer Lösung wurde reichliche

---

1) W. NORMANN, Chem.-Ztg., *31*, 211 (1907). — 2) HÉBERT, Bull. Soc. Chim. (1896), p. 17. — 3) R. HEISE, Arbeit. kais. Gesundh.amt Berlin, *12*, 540 (1896); *13*, 302 (1897). HENRIQUES u. KÜNNE, Ber. Chem. Ges., *32*, 387 (1899). J. KLIMONT, Ebenda, *34*, 2636 (1901); Monatsh. Chem., *23*, 51 (1902); *24*, 408 (1903); *25*, 929 (1904); *26*, 563 (1905); *30*, 341 (1909). H. KREIS u. HAFNER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *8*, 641 (1904). BÖMER, Ebenda, *17*, 353 (1909). R. FRITZWEILER, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *18*, 371 (1902). J. SACK, Pharm. Weekbl., *48*, 307 (1911). A. BÖMER u. LIMPRICH, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *25*, 354 (1913). HOLDE, Ber. Chem. Ges., *45*, 3701 (1912). — 4) A. GRÜN u. SKOPNIK, Ber. Chem. Ges., *42*, 3750 (1909). GRÜN u. SCHREYER, Ebenda, *45*, 3420 (1912). — 5) C. L. REIMER, Ber. Chem. Ges., *40*, 256 (1907). — 6) G. KASSNER, Arch. Pharm. (3), *25*, 1081 (1887). — 7) KREMANN, Monatsh. Chem. (1906), p. 607. LEWKOWITSCH, Ber. Chem. Ges., *33*, 89 (1900); *36*, 3766 (1903); *39*, 4095 (1906). R. WEGSCHEIDER, Monatsh. Chem., *29*, 83 (1908). J. KELLNER, Chem.-Ztg., *33*, 453, 661 (1909). J. MEYER, Ztsch. Elektrochem., *13*, 485 (1907). V. FORTINI, Chem.-Ztg., *36*, 1117 (1912). — 8) KOSSEL u. KRÜGER, Ztsch. physiol. Chem., *15*, 321 (1891). OBERMÜLLER, Ebenda, *16*, 152 (1892).

Bildung von intermediärem Di-acin beobachtet (1). Den Vorgang der Fettspaltung in alkoholischer Lösung unter Bildung des entsprechenden Fettsäurealkylesters bezeichnet man als „Alkoholyse“ [HALLER (2)]; sie gelingt mit höheren Fettsäuren nicht so leicht; Fettsäurealkylester bilden sich in gewisser Menge schon beim Eindampfen der alkoholischen Fettsäurelösungen (3). Über Fettverseifung durch Hydroxylamin berichtet MORELLI (4).

Die wesentlichen Eigenschaften der Alkaliseifen dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. Von Interesse ist, daß konzentrierte Seifenlösung weniger kolloidalen Charakter hat als verdünnte, ja meßbare Leitfähigkeit besitzt (5). Dies legt den Gedanken nahe, daß das eigentliche Seifenkolloid ein hydrolytisches Spaltungsprodukt der Alkaliseife ist, wahrscheinlich das saure Alkalifettsäuresalz und die hydrolytisch abgespaltene Fettsäure (6). Seifenlösung verhält sich negativ im elektrischen Feld (7).

Die Fettsäureglyceride können aus ihren Komponenten synthetisch gewonnen werden, wenn man die Fettsäure mit Glycerin im stöchiometrischen Verhältnis auf 200—300° erhitzt. Sowohl die ungesättigten als die gesättigten Ester lassen sich so künstlich darstellen. Wichtig ist es, das entstehende Wasser fortwährend völlig zu entfernen (8).

Abgesehen von den bekannten organischen Fettlösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Ligroin, CS_2, CCl_3H u. a., darf auch siedender Eisessig als Solvens fast aller Fette angesehen werden. In kaltem Eisessig lösen sich nicht alle Fette leicht; gutlöslich sind darin z. B. Ricinusöl, Crotonöl, Olivenkernöl. Die kritische Trübungstemperatur beim Zusammenbringen gleicher Volumina Fett und Eisessig hat man zur Charakterisierung natürlicher Pflanzenfette benützt: VALENTAS Essigsäureprobe (9).

Außer den Glycerinestern enthalten Pflanzenfette fast regelmäßig noch größere oder kleinere Mengen freier Fettsäuren. Beim Aufbewahren der Fette nimmt der Fettsäuregehalt stark zu. RECHENBERG (10) bestimmte für reife frische Samen den Säuregehalt der Fette mit folgenden Zahlen:

	Zur Neutralisation von 100 g Fettsäure sind erforderlich:	Auf Prozente an freier Ölsäure von mir umgerechnet:
Brassica Rapa	0,036 g KOH	0,3286%
„ Napus	0,032 „ „	0,2900
Camelina sativa	0,324 „ „	2,9576
Linum usitatissimum	0,053 „ „	0,4838
Rhaphanus sativus oleiferus . . .	0,142 „ „	1,296

1) R. FANTO u. STRITAR, Lieb. Ann., *351*, 332 (1907); Monatsh. Chem., *28*, 383 (1907); *29*, 299 (1908). — 2) A. HALLER, Compt. rend., *143*, 657 u. 803 (1906); *144*, 462 (1907). G. D. ELSDON, The Analyst, *38*, 8 (1913). — 3) W. H. EMERSON u. DUMAS, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 949 (1909). — 4) E. MORELLI, Atti Real. Accad. Linc. Roma (5), *17*, II, 74 (1908). — 5) L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER, Ztsch. physik. Chem., *27*, 552 (1898). J. MC BAIN u. TAYLOR, Ber. Chem. Ges., *43*, 321 (1910). MC BAIN, CORNISH u. BOWDEN, Journ. Chem. Soc., *101*, 2042 (1912). — 6) Über Natriumpalmitat: R. COHN, Ber. Chem. Ges., *38*, 3781 (1905); *40*, 1307 (1907). D. HOLDE u. SCHWARZ, Ebenda, *40*, 88 u. 2460 (1907). — 7) A. MAYER, G. SCHAEFFER u. TERROINE, Compt. rend., *146*, 484 (1908). F. BOTTAZZI u. VICTOROW, Acc. Linc. Roma (5), *19*, I, X (1910). — 8) Vgl. J. BELLUCCI, Ebenda (5), *20*, I, 125 u. 235 (1911); Gazz. chim. ital., *42*, II, 283 (1912). SCHEIJ, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *18*, 169 (1896). H. KREIS u. HAFNER, Ber. Chem. Ges., *36*, 1123 u. 2766 (1903). KREMANN u. SCHOULZ, Monatsh. Chem., *33*, 1063 (1912). B. W. VAN ELDIK THIEME, Ber. Chem. Ges., *46*, 1653 (1913). — 9) CHATTAWAY, JONES, Chem. Zentr. (1894), *II*, 457. — 10) v. RECHENBERG, Ber. Chem. Ges., *14*, 2216 (1881); Journ. prakt. Chem., *24*, 512 (1881).

SCHMIDT und ROEMER (1) fanden in den als Drogen käuflichen Kokkelskörnern, Muskatbutter und Lorbeerfett erhebliche Mengen freier Fettsäuren. Nach NOERDLINGER (2) war im Petrolätherextrakte von frischen Samen an freier Säure (nach GEISSLER als Ölsäure berechnet) vorhanden:

Rüböl	0,77— 1,10%	käufl. Baumwollöl	0,42—0,50%
Mohnöl	2,15— 9,43	Olivenöl	1,66
Erdnuß	0,95— 8,85	Ricinusöl	0,62—5,52
Sesam	2,62— 9,71	Leinöl, techn.	0,41—4,19
Palmkernöl	4,17—11,42	Kokosfett	1,0 —6,31
Lophira alata	14,4—34,72	Bikuhybafett, techn.	18,55

Die Bestimmung der freien Säuren geschieht am besten in alkoholischer oder ätherischer Lösung durch Titrierung mit alkoholischer Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator (3).

Daß sich aber trotz mancher Veränderungen Pflanzenfette sehr lange Zeit erhalten können, haben Untersuchungen von Salbölen aus altägyptischen und altrömischen Grabstätten gezeigt (4).

Qualitative Fettreaktionen. — Zur Entscheidung, ob in einem Äther- oder Petrolätherextraktionsrückstand Fette enthalten sind, benutzt man am besten die weiter unten zu beschreibende Acroleinentwicklung bei trockener Destillation von Glycerin und seinen Estern. Auch der Nachweis des Glycerins selbst durch dessen Reaktionen (§ 5), sowie der Nachweis flüchtiger Fettsäuren nach Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure, endlich die Untersuchung ausgeschiedener fester Fettsäuren dient in vielen Fällen der Diagnose. Ölsäure ist an der „Elaidinreaktion“ zu erkennen, bei welcher Probe einige Fette auch gewisse Farbenreaktionen zeigen (5). Linolein verrät sich oft durch starke Temperaturerhöhung beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure [Probe von MAUMENÈ (6)]. Eine Reihe von Farbenreaktionen hat man mit molybdän-schwefelsaurem Natron beobachtet (7). Damit färben sich schwarzbraun: Mandelöl, Baumwollöl, Lein-, Nuß-, Mohn-, Rüböl, Buchecköl; purpurrot: Erdnußöl, schön grün: Kürbisöl; olivgrün: Sesamöl usw. Sesamöl gibt Rotfärbung mit Salzsäure und Traubenzucker (8), blauschwarze Farbe mit Formalin + H_2SO_4, violettblaue Färbung mit Resorcin (Benzollösung) + HNO_3, violettrote Reaktion mit aromatischen Aldehyden + HCl; die Rotfärbung mit Furfurol + HCl ist mit der Traubenzuckerprobe identisch (Reaktion von BAUDOUIN). Diese Proben dürften nach KREIS auf einer Beimengung phenolartiger Stoffe im Sesamöl beruhen (9); Enzyme, wie WINCKEL (10)

1) E. SCHMIDT u. ROEMER, Arch. Pharm., *221*, 34 (1883). — 2) H. NOERDLINGER, Ztsch. analyt. Chem., *28*, 183 (1889). — 3) Hierzu KÖNIG, l. c. WALTKE, Chem.-Ztg., *20*, 480 (1896). HOLDE, Hilgers Vierteljahrsschr. Chem. Nahr.- u. Genußmittel (1889), p. 435. F. STOHMANN, Journ. prakt. Chem., *24*, 506 (1881). K. ZULKOWSKY, Ber. Chem. Ges., *16*, 1140 (1883). — 4) C. FRIEDEL, Compt. rend., *124*, 648 (1897). — 5) DRAGGENDORFF, Analyse (1882), p. 99. — 6) DROOP RICHMOND, Chem. Zentr. (1895), *I*, 813. E. RICHTER, Ztsch. angewandt. Chem., *20*, 1605 (1907). M. TORTELLI, Chem.-Ztg., *33*, 125 (1909) [Thermoleometer u. Thermozahl z. Charakterisierung der natürlichen Fette]. MANNHARDT, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 129 (1913). — 7) VAN ENGELEN, Chem.-Ztg., *20*, 440 (1896). K. DIETERICH, Pharm. Zentr.halle, *37*, 609 (1896). SERGERS Reaktion mit Natriummolybdat: UTZ, Rev. Fett.-Harz Industr., *19*, 128 (1912). — 8) TAMBON, Journ. Pharm. Chim. (6), *13*, 57 (1901). Farbenreaktionen mit salzsaurem $SnCl_2$: P. SOLTSIEN, Chem. Zentr. (1906), *I*, 787. — 9) Sesamöl: H. KREIS, Chem.-Ztg., *26*, 1014 (1902); *27*, 1030; *28*, 956 VILLAVECCHIA u. FABRIS, Ztsch. angewandt. Chem. (1893), p. 505; Chem. Zentr. (1897), *II*, 773. C. FLEIG, Bull. Soc. Chim. France (4), *3*, 984 u. 992 (1908). P. N. VAN ECK, Chem. Zentr. (1907), *II*, 1869. P. GUARNIERI, Ebenda (1909), *II*, 869. H. DITZ, Chem. Ztg., *29*, 705 (1905). A. GAWALOWSKI, Ztsch. österr. Apoth.-Ver. (1904), p. 18. — 10) M. WINCKEL, Apoth.-Ztg., *20*, 209 (1905).

annimmt, sind an der Vanillin + HCl-Reaktion kaum beteiligt. Baumwollsamenöl reduziert $AgNO_3$ (BECCHI) und gibt beim Erhitzen mit Amylalkohol und CS_2, welcher 1% S enthält, eine orangerote Färbung (Reaktion von HALPHEN) (1). Die Ursache dieser Reaktionen ist nicht sichergestellt. Durch Wasserstoffanlagerung mittels Palladiumkatalyse „gehärtetes" Baumwollsesamöl gibt nicht mehr die HALPHENsche Probe, hingegen gehärtetes Sesamöl noch immer die Reaktion von BAUDOUIN (2). Trocknende Öle geben nach HALPHEN (3) Trübung oder Niederschlag mit einem Reagens, bestehend aus 28 Volumteilen Essig, 4 Volumteilen Nitrobenzol und 1 Volumteil Brom. Beim Erhitzen mit ätherischer Urannitratlösung auf 102° geben manche Fette, z. B. aus Sojabohnen, Gelbfärbung (4).

Die mikroskopische Diagnose von Fettröpfchen im Zellinhalte und deren Unterscheidung von anderen mit Wasser nicht mischbaren Inhaltsflüssigkeiten ist nicht immer leicht (5). Wo angängig, wird man sich an die Regel halten, die analytisch-chemische Untersuchung des Materials vorauszuschicken. Ist dies nicht tunlich, so kann man durch die Löslichkeitsverhältnisse zu Wahrscheinlichkeitsschlüssen geführt werden. Die Mehrzahl der fetten Öle löst sich nicht merklich in kaltem Alkohol, Eisessig, Chloralhydrat, während viele aromatische Öle, Terpene usw. in Alkohol unschwer löslich sind, besonders bei Gegenwart von etwas Alkali. Die Fette bleiben ferner beim Erwärmen auf 120—130° zurück, während sich viele ähnliche stark lichtbrechende Tröpfchen von ätherischen Ölen usw. verflüchtigen. Vielfach bewährt sich die mikroskopische Verseifungsprobe, entweder in der Modifikation von MOLISCH, oder in der in meinem Laboratorium meist verwendeten Natriumalkoholatmethode; die in absolutem Alkohol nach vollendeter Verseifung zu untersuchenden Präparate zeigen im Polarisationsmikroskop auch sehr kleine Mengen von Seifenkrystallen an. Wenn sicher Fette vorliegen, so läßt sich die Schwärzung der Tropfen durch Überosmiumsäure auf das Vorhandensein ungesättigter Fettsäuren (Ölsäure) beziehen. Palmitate und Stearate geben die OsO_4-Reaktion nicht. Für sich allein verwendet, gestattet die sehr vieldeutige Osmiumprobe aber keinen

---

1) BECCHI, Chem.-Ztg. (1887), p. 1328. G. HALPHEN, Journ. Pharm. Chim. (6), *6*, 390 (1897). P. SOLTSIEN, Ztsch. öff. Chem., *5*, 106 (1899); Pharm. Ztg., *48*, 19 (1903). L. RONNET, Journ. Pharm. Chim. (6), *29*, 379 (1909). L. GARNIER, Ebenda, p. 273. B. KÜHN u. F. BENGEN, Chem. Zentr. (1906), *II*, 1022. GASTALDI, Giorn. Farm. Chim., *61*, 289 (1912). — 2) A. BOMER, Ztsch. Nahr.- u. Genußmittel, *24*, 104 (1912). — 3) G. HALPHEN, Journ. Pharm. Chim. (6), *14*, 359 (1901); Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 108 (1905). K. FISCHER u. PEYAU, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *9*, 81 (1905). — 4) L. SETTIMI, Giorn. Farm. Chim., *61*, 495 (1912). — 5) Mikrochemie der Fette: A. MEYER, Chlorophyllkorn (1883). ZIMMERMANN, Botan. Mikrotechnik (1892), p. 69. H. MOLISCH, Histochemie d. pflanzl. Genußmittel (1891), p. 10. RANVIER, Techn. Lehrb. d. Histologie (1888), p. 97. O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (1913), p. 154. C. HANDWERCK, Ztsch. wiss. Mikrosk., *15*, 177 (1898). A. MEYER, Flora (1899), p. 431. BUSCALIONI, Botan. Zentr., *76*, 398 (1898); Malpighia, *12* (1898). COLASSAK, Arch. Entwickl.mech., *6*, 453 (1898). A. SATA, Ztsch. wiss. Mikrosk., *18*, 67 (1901). HERXHEIMER, MICHAELIS, Ebenda, *19*, 66 (1902); Zentr. allgem. Pathol., *14*, 841 (1903). DEFLANDRE, Ztsch. wiss. Mikrosk., *21*, 76 (1904). NEUBAUER, Zentr. Physiol., *19*, 149 (1905). GOLODETZ, Chem. Zentr. (1910), *I*, 1648. W. D. HALLIBURTON, Ergebn. d. Physiol., *4*, 81 (1905). BELL, Amer. Journ. Anat., *9*, 401 (1909). EISENBERG, Virch. Arch., *199*, 502 (1910). F. FISCHLER, Zentr. allgem. Pathol., *15*, 913 (1905). G. JACOBSON, C. r. Soc. Biol., *60*, 24 (1905). GUERBET, MAYER, Ebenda, *68*, 353 (1910). HOLTHUSEN, Zieglers Beitr., *49*, 595 (1910). KASARINOFF, Ebenda, 491 (1910). FRIEDIGER, München. med. Woch.schr., *59*, 2865 (1912). J. BOAS, Berlin. klin. Woch.schr., *48*, 1282 (1911), f. Chlorophyll.; B. F. KINGSBURY, The Anatom. Record, *5*, 313 (1911); Ztsch. wiss. Mikrosk., *29*, 571.

direkten Schluß auf vorhandenes Fett. Endlich wird zu mikroskopischen Zwecken die Speicherung von Farbstoffen durch Fett (1) häufig herangezogen; zu den bekanntesten Farbstoffen dieser Art gehört Chlorophyll, Alkanna, Sudan III, oder Amidoazobenzol-azo-β-naphthol, Cyanin, Dimethylamidoozobenzol, Scharlach R, Nilblau u. a. Nach JACOBSON färben sich nur freie Fettsäuren mit Carbolfuchsin, nicht aber freie Fettsäuren. FISCHLER führt die Fettsäuren mit Kupferacetat in unlösliche Verbindungen über, welche mit WEIGERT-Hämatoxylin Lack bilden. Ungesättigte Fettsäuren geben leicht Färbung nach GRAM (GUERBET). Nach MANEA (2) liefern Cellulose und Pflanzenfasern überhaupt, mit Ölsäure + H_2SO_4 eine rote Farbenreaktion.

§ 4.

Die Fettsäuren der Samenfette.

Wenn auch gewisse Säuren, besonders solche mit 18 Atomen C auffallend häufig den prävalierenden Bestandteil der Samenfette ausmachen, so ist doch das Gesamtbild der Zusammensetzung dieser Stoffe ein sehr wechselvolles. Man darf wohl annehmen, daß noch bedeutungsvolle Tatsachen ihrer Entdeckung harren. Man kennt bisher aus Samenfetten nur einbasische Fettsäuren mit meist normaler Kohlenstoffkette; doch ist die Auffindung mehrbasischer Säuren nicht ganz ausgeschlossen. Die bis jetzt isolierten Fettsäuren sind teils gesättigte, teils ungesättigte Verbindungen.

Von den gesättigten Säuren, der Reihe der Essigsäure angehörend (3), sind bisher folgende von Samenfetten angegeben worden:

Säuren der Formel	$C_2H_2O_2$	Essigsäure (4),
,, ,, ,,	$C_3H_6O_2$	Propionsäure,
,, ,, ,,	$C_4H_8O_2$	Normal- und Iso-Buttersäure (5),
,, ,, ,,	$C_5H_{10}O_2$	Isovaleriansäure,
,, ,, ,,	$C_6H_{12}O_2$	Isobutylessigsäure,
,, ,, ,,	$C_7H_{14}O_2$	Oenanthylsäure (fraglich),
,, ,, ,,	$C_8H_{16}O_2$	Caprylsäure (6),
,, ,, ,,	$C_9H_{18}O_2$	Pelargonsäure (fraglich) (7),
,, ,, ,,	$C_{10}H_{20}O_2$	Caprinsäure (8),
,, ,, ,,	$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure (9),
,, ,, ,,	$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure (10),

---

1) Zur Frage, inwieweit hierbei der HENRY-NERNSTsche Verteilungssatz oder die Adsorptionsgesetze eine Rolle spielen: S. LOEWE, Biochem. Ztsch., *42*, 150 (1912). — 2) A. MANEA, Chem. Zentr. (1908), *II*, 1702. — 3) Dissoziationskonstanten dieser Säuren: BILLITZER, Monatsh. Chem., *20*, 666 (1899). Oxydation: MARGULIES, Ebenda *15*, 273 (1894). — 4) Essigsäureglycerid im Evonymus-Öl: SCHWEIZER, Lieb. Ann., *80*, 288 (1851). — 5) Butyrin in Sapindusfrüchten: GORUP-BESANEZ, Journ. prakt. Chem., *46*, 151 (1849). — 6) Caprylsäure: CAHOURS u. DEMARÇAY, Ber. Chem. Ges., *12*, 2257 (1879). — 7) Nonylsäuren: FR. BERGMANN u. SCHMIDT, Arch. Pharm., *22*, 331 (1884). — 8) Caprinsäure aus Cocosfett: GÖRGEY, Lieb. Ann., *66*, 291 (1848). — 9) Laurinsäure: F. KRAFFT, Ber. Chem. Ges., *12*, 1664 (1879). CASPARI, Amer. Chem. Journ., *27*, 303 (1902). VAN ELDIK THIEME, Journ. prakt. Chem., *85*, 284 (1912). Das „Laurostearin“ von MARSSON, Lieb. Ann., *41*, 329 (1842), war ein Gemenge. — 10) Myristinsäure aus Muscatbutter: PLAYFAIR, Lieb. Ann., *37*, 152 (1841). MASINO, Ebenda, *202*, 172 (1880). LUTZ, Ber. Chem. Ges., *19*, 1433 (1886). NÖRDLINGER, Ebenda, p. 1893. THOMS u. MANNICH, Ber. Pharm. Ges., *11*, 263 (1901).

Säuren der Formel $C_{16}H_{32}O_2$ Palmitinsäure (1),
„ „ „ $C_{17}H_{34}O_2$ Margarin und Daturinsäure (2),
„ „ „ $C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure (3),
„ „ „ $C_{20}H_{40}O_2$ Arachinsäure (4),
„ „ „ $C_{22}H_{44}O_2$ Behensäure (5),
„ „ „ $C_{24}H_{48}O_2$ Lignocerin- und Carnaubasäure (6).

Manche ältere Angaben über in dieser Übersicht nicht enthaltene Säuren sind widerlegt, wie jene bezüglich der „Umbellulsäure $C_{11}H_{22}O_2$“ (7) und der „Theobrominsäure $C_{64}H_{128}O_2$“, der Isocetinsäure $C_{15}H_{30}O_2$ u. a.

Von gesättigten Oxysäuren kennt man als natürliches Vorkommnis in Fetten nur:

$C_{18}H_{36}O_4$ Dioxystearinsäure (8).

Von ungesättigten Säuren aus der Reihe der Ölsäure, mit einer Doppelbindung, sind bisher nachgewiesen:

Säuren der Formel $C_5H_8O_2$ Tiglin- oder Methylcrotonsäure,
„ „ „ $C_{16}H_{30}O_2$ Hypogaeasäure (9),
„ „ „ $C_{18}H_{34}O_2$ Ölsäure: $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ (10),
„ „ „ $C_{18}H_{34}O_2$ Petroselinsäure: $CH_3(CH_2)_{10} \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$ (11),
„ „ „ $C_{18}H_{34}O_2$ Rapinsäure (12), Cheiranthussäure (13),
„ „ „ $C_{21}H_{40}O_2$ Gynocardiasäure (14) (fraglich),
„ „ „ $C_{22}H_{42}O_2$ Erucasäure (15).

Aus der Reihe der Leinölsäure mit zwei Doppelbindungen kennt man bisher nur Säuren der Zusammensetzung:

---

1) Aus Palmöl dargestellt von FRÉMY, Journ. prakt. Chem., *22*, 120 (1841). STHAMER, Lieb. Ann., *43*, 335 (1842). CHITTENDEN u. SMITH, Ber. Chem. Ges., *18*, Ref. p. 62 (1885). Über die isomere Gallipharsäure: KUNZ-KRAUSE, Verh. Naturf. Ges. (1907), II, *2*, 475. — **2**) HOLDE, Ber. Chem. Ges., *35*, 4306 (1902); *38*, 1247 (1905). KRAFFT, Ebenda, *12*, 1668 (1879). Daturinsäure: E. M. GÉRARD, Ann. de Chim. et Phys. (6), *27*, 549 (1890); Compt. rend., *120*, 565 (1895). H. MEYER u. BEER, Monatsh. Chem., *33*, 311 (1912). BÖMER u. LIMPRICH, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *23*, 641 (1912). — **3**) Die isomere Isostearinsäure aus Canthariden: KUNZ KRAUSE, l. c. — **4**) Aus Arachisöl erhalten von GÖSSMANN, Lieb. Ann., *89*, 1 (1854). TASSINARI, Ber. Chem. Ges., *11*, 2031 (1878). BACZEWSKI, Monatsh. Chem., *17*, 528 (1896). MUNTZ, PAULMYER u. RIVALS, Chem. Zentr. (1909), *I*, 1117. GUARNERI, Ebenda (1909), *II*, 1278. H. KREIS u. E. ROTH, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *25*, 81 (1912). — **5**) Behensäure: VÖLCKER, Lieb. Ann., *64*, 342 (1848). HAZURA, Monatsh. Chem., *9*, 469 (1888). BARUCH, Ber. Chem. Ges., *26*, 1807 (1893); *27*, 172 (1894). SPIECKERMANN, Ebenda, *29*, 810 (1896). HAASE u. STUTZER, Ebenda, *36*, 3601 (1903). FILETI, Gazz. chim. ital., *27*, II, 298 (1897). — **6**) Carnaubasäure b. Coffea: H. MEYER u. ECKERT, Monatsh. Chem., *31*, 1227 (1910). — **7**) J. M. STILLMANN u. O'NEILL, Chem. Zentr. (1902), *II*, 1302. — **8**) P. JUILLARD, Bull. Soc. Chim. (3), *13*, 238 (1895). — **9**) Entdeckt von GÖSSMANN u. SCHEVEN, Lieb. Ann., *94*, 230 (1855). CALDWELL, Ebenda, *99*, 305 (1856); *101*, 97 (1857). — **10**) Ölsäure: EDMED, Journ. Chem. Soc. Lond., *73*, 627 (1898). H. RONDEL, Proc. Chem. Soc. Lond., *20*, 207 (1904). MOLINARI, Ber. Chem. Ges., *35*, 2735 (1906). PONZIO, Ebenda, 569. KIRSCHNER, Ztsch. physik. Chem., *79*, 759 (1912). — **11**) Petroselinsäure: VONGERICHTEN u. KÖHLER, Ber. Chem. Ges., *42*, 1638 (1909). — **12**) Rapinsäure: REIMER u. WILL, Ebenda, *20*, 2385 (1887). ZELLNER, Monatsh. Chem., *16*, 309 (1896). — **13**) MATTHES u. BOLTZE, Arch. Pharm., *250*, 211 (1912). — **14**) Gynocardiasäure: SCHINDELMEISER, Ber. Pharm. Ges., *14*, 164 (1904). — **15**) Erucasäure: REIMER u. WILL, Ber. Chem. Ges., *19*, 3320 (1886). HAZURA u. GRÜSSNER, Monatsh. Chem., *9*, 947 (1888). HOLDE u. MARCUSSOHN, Ztsch. angewandt. Chem., *23*, 1260 (1910).

$C_{18}H_{32}O_2$ und zwar Linolsäure (1) $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH = CH(CH_2)_7COOH$,
Isolinolsäure (fraglich),
Eläostearinsäure (2) $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$,
Telfairiasäure (3),
Hirseölsäure (4) (fraglich).

Isomer diesen Säuren ist die Chaulmoograsäure, welche nach POWER und GORNALL (5) die Bruttoformel:

$C_{18}H_{32}O_2$ mit der cyklischen Anordnung

$$\begin{array}{l} CH = CH \cdot CH \cdot (CH_2)_{12} \cdot COOH \\ | \qquad\quad\ \ | \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{array}$$

hat.

Die Hydnocarpussäure scheint nach POWER (6) ein niederes Homologon aus dieser Reihe zu sein mit 16 C-Atomen:

$$C_{16}H_{28}O_2 \text{ oder } \begin{array}{l} CH = CH - CH \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH \\ | \qquad\quad\ \ | \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{array}$$

Drei Doppelbindungen besitzen die Säuren der Linolensäure-Reihe, aus welchen nur die Säure

$C_{18}H_{30}O_2$ Linolensäure: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH = = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ kennt
[in zwei stereoisomeren Modifikationen bekannt (7)].

In der Taririnsäure $C_{18}H_{32}O_2$ wird eine dreifache (Propiolsäure)bindung angenommen: $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$ (8).

Die Isansäure $C_{14}H_{20}O_2$ ist eine ungesättigte Fettsäure mit vier Doppelbindungen (9).

Aus der Reihe der Oxyölsäure ist bekannt:

$C_{18}H_{34}O_5$ die Ricinolsäure, die vielleicht ein Isomeres besitzt, (Ricinisolsäure) (10),
Ricinolsäure ist $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 . COOH$

---

1) Linolsäure: BAUER u. HAZURA, Monatsh. Chem., *7*, 216 (1886). PETERS, Ebenda, p. 552. HAZURA, Ebenda, *8*, 156 u. 260 (1887); *9*, 180, 198 u. 944 (1888). SACC, Lieb. Ann., *51*, 213 (1844). SCHÜLER, Ebenda, *101*, 252 (1857). GOLDSOBEL, Journ. russ. phys.-chem. Ges., *42*, 55 (1910). ROLLET, Ztsch. physiol. Chem., *62*, 410 (1909). — 2) Eläostearinsäure: MAJIMA, Ber. Chem. Ges., *42*, 674 (1909). KAMETAKA, Journ. Chem. Soc. Lond., *83*, 1042 (1903). Identisch mit der Eläomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$ von CLOËZ, Ber. Chem. Ges., *9*, 1934 (1876). MORRELL, Journ. Chem. Soc., *101*, 2082 (1912). — 3) Telfairiasäure: H. THOMS, Arch. Pharm., *238*, 48 (1900). — 4) KASSNER, Ebenda, *225*, 1081 (1887). — 5) F. B. POWER u. GORNALL, Proc. Chem. Soc. Lond., *20*, 135 (1904); *23*, 70 (1907). — 6) POWER u. BARROWCLIFF, Ebenda, *21*, 175 (1905); *23*, 70 (1907). — 7) BAUER u. HAZURA, Monatsh. Chem., *9*, 459 (1888). Linolensäure: ERDMANN u. BEDFORD, Ber. Chem. Ges., *42*, 1324, 1334 (1909); Ztsch. physiol. Chem., *69*, 76 (1910). ROLLET, Ebenda, *62*, 422 (1909); *70*, 404 (1911). ERDMANN, Ebenda, *74*, 179 (1911). — 8) Taririnsäure: GRÜTZNER, Chem.-Ztg., *17*, 879 (1893). ARNAUD, Compt. rend., *122*, 1000 (1896); Bull. Soc. Chim. (3), *27*, 486 (1902). — 9) A. HÉBERT, Compt. rend., *122*, 1550 (1896); Bull. Soc. Chim., *15*, 941 (1896). — 10) Ricinolsäure: SAALMÜLLER, Lieb. Ann., *64*, 108 (1848). SVANBERG u. KOLMODIN, Journ. prakt. Chem., *45*, 431 (1848). GANTTER u. HELL, Ber. Chem. Ges., *17*, 2212 (1884). GOLDSOBEL, Ebenda, *27*, 3121 (1894). WALDEN, Ebenda, p. 3471; *36*, 781 (1903). CHONOWSKI, Chem. Zentr. (1912), *I*, 737. Ricinisolsäure: HAZURA u. GRÜSSNER, Monatsh. Chem., *9*, 475 (1888); Ber. Chem. Ges., *42*, 3339 (1909). A. GRÜN, Ebenda, p. 3759.

Hinsichtlich der Beschreibung der chemischen Eigenschaften aller dieser Säuren sei auf die neueren einschlägigen Handbücher verwiesen (1). Die Isolierung stößt häufig auf große methodische Schwierigkeiten.

Den Biochemiker interessiert besonders die relative Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Säuren und die Art der Beziehungen zwischen Fettzusammensetzung und systematischer Verwandtschaft. Im allgemeinen herrschen die Glyceride der höheren ungesättigten Fettsäuren in Pflanzenfetten weit mehr vor, als in Tierfetten, wo Stearin und Palmitin die Hauptbestandteile der talgartigen Warmblüterfette ausmachen. Doch fehlen z. B. Linolsäure und Linolensäuren auch Tierfetten nicht (2). Tristearin ist in Pflanzenfetten wahrscheinlich viel weniger verbreitet als man bisher annahm, während Tripalmitin, besonders bei den Fetten tropischer Pflanzen mit hochgelegenem Schmelzpunkt, einen verbreiteten Hauptbestandteil darstellt.

Ohne in nähere Details bezüglich der überaus zahlreichen Spezialuntersuchungen über einzelne Samenfette, von denen viele in der Technik und Industrie einen höchst wichtigen Platz einnehmen, einzugehen (3), mag eine kurze Übersicht über die Ordnungen der Blütenpflanzen hinsichtlich der Samenfette zeigen, wie weit allgemeinere Prinzipien der Verbreitung und Zusammensetzung der Fette sich aufstellen lassen.

Von den Gymnospermen-Ordnungen enthalten, so weit bekannt, nur die Coniferen (4) in ihren Samen reichlich Fett, welches aus Glyceriden ungesättigter Säuren besteht, unter denen Linolsäure reichlich vertreten ist.

Von den Monocotyledonen-Ordnungen kennt man die Samen der Palmen und Liliifloren als ölreich. Während bei letzteren ungesättigte Säuren vorherrschen (Olein), haben die Palmen oft Fette, die viel Laurinsäure- und Myristinglycerid, ferner auch Palmitin und Carnaubin führen, deshalb bei Temperaturen unter 20° salbenartig fest sind. Besonders Trilaurin ist oft über 80% der Gesamtglyceride. Häufig, wie besonders vom Cocosfett bekannt, ist das Vorkommen geringerer Mengen von Capron-, Capryl- und Caprinsäure, welche den charakteristischen Geruch dieser Fette verursachen. In Gramineensamen ist meist nur wenig Fett vorhanden, in welchem ungesättigte Säuren vorherrschen; von Oryza wurden kleine Mengen von Arachin, Behenin und Lignocerin angegeben, von Avena Erucin.

Ordnungen der Dicotyledonen. Von den Archichlamydeae haben die Juglandales, Fagales, Urticales fettreiche, die Polygonales und Centrospermae fettarme Samen. In den Fetten dieser Gruppen herrschen Glyceride ungesättigter Säuren mit C_{18} vor. Reich an Leinölsäure sind die Fette der Juglandaceae, Moraceae, Ulmaceae; die seltene Isansäure ist angegeben von den Samen der Olacacee Ongokea Gore (Hua) Engl. Ulmenöl soll auch Buttersäure und Caprinsäure enthalten. Erucasäure angeblich im Samen von Beta vulgaris (5). Die fettreichen Samen der zu den Ranales zählenden Pflanzen sind durch das häufige Vorherrschen von Trilaurin und Trimyristin ausgezeichnet. Dies betrifft besonders die Anona-

---

1) Z. B.: ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, *I* (1911) — 2) AMTHOR u. LINK, Ztsch. analyt. Chem., *36*, 1 (1897). — 3) Vgl. von neueren Werken besonders WEHMER, Pflanzenstoffe (Jena 1911). BRAHM in Abderhaldens biochem. Handlexik., *3* (1911). Von älterer Literatur SCHAEDLER, Technologie d. Fette, 2. Aufl. (Leipzig 1892). BENEDIKT-ULZER, LEWKOWITSCH, BORNEMANN und die anderen eingangs zitierten Werke. Vgl. auch die 1. Aufl. dieses Buches, *I*, 115 ff. — 4) Vgl. CL. GRIMME, Chem.-Ztg., *35*, 925 (1911). ADAMS u. HOLMES, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 285 (1913). — 5) NEVILLE, Journ. Chem. Soc., *101*, 1101 (1912).

ceae, Myristicaceae, Lauraceae, nicht aber die Magnoliaceen (1) und Menispermaceen, die flüssige Fette aus Estern ungesättigter Säuren bestehend aufweisen; Michelia soll aber auch butterartiges Fett enthalten. Die Reihe der Rhoeadales (2) führt nur Glyceride ungesättigter Säuren, sehr oft viel Linolein, Erucin, aber auch Behenin, Rapinsäureglycerid; die der Ölsäure isomere Cheiranthussäure wurde bisher nur in Cheiranthus Cheiri als vorwiegender Bestandteil des Samenfettes gefunden (3). Myristin wird von dem sonst Behenin und Olein enthaltenen Fett von Moringa angegeben. Auch bei den Rosales sind nur ungesättigte Fettsäuren als Hauptbestandteile nachgewiesen, vor allem Ölsäure; Arachinsäure (4), seltener Hypogäasäure, Lignocerinsäure, Behensäure kommen nebenbei vor (5). — Reihe Geraniales: Mit einigen Ausnahmen nur ungesättigte Fettsäuren als Hauptbestandteil; bei Tropaeolum Erucasäure, bei Linum Linolsäure und reichlich Linolensäure; auch die Samenfette der Rutaceen enthalten Olein, Linolein, Linolenin.

Bei den Simarubaceen ist das Samenfett mitunter butterartiger Konsistenz, enthält außer ungesättigten Fettsäuren (Irvingia) Laurin und Myristin; die Arten der Gattung Picramnia lieferten aus ihrem Fett die seltene Taririnsäure (6). Die Burseraceen enthalten in ihrem Fett, soweit bekannt, nur ungesättigte Säuren, während Laurin und Myristin wieder im Meliaceenfett (Azadirachta, Guarea), Myristin auch bei Polygalaceen, auftreten. Die Dichapetalaceen lieferten Oleodistearin (7). Sehr wechselnd ist die Konstitution des Samenfettes bei den Euphorbiaceen. Croton Tiglium enthält viel flüchtige Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Tiglinsäure, ferner Laurin und Palmitin; Ricinus liefert Ricinolsäure und etwas Dioxystearinsäure; Aleurites die Eläostearinsäure; Jatropha Curcas und Aleurites Myristinsäure; Sapium Oleodipalmitin, Hevea besonders Linolensäure. — Die Familien der Celastrales enthalten sämtlich ungesättigte Fettsäuren als Hauptbestandteil ihrer Samenfette; Evonymus lieferte etwas Triacetin; bei den Sapindaceen ist Arachinsäure verbreitet. — Rhamnales: bei Chailletia (Rhamnaceae) ist Oleodistearin nachgewiesen; Vitis enthält Linolein, etwas Frucin. — Malvales: meist ungesättigte Säuren als Hauptbestandteil; nur die Sterculiaceae führen mitunter feste Fette, reich an Oleodipalmitin (Theobroma). — Parietales: wechselnde Verhältnisse: die Ochnaceae, Caryocaraceae, Theaceae führen hauptsächlich ungesättigte Säuren (Arachinsäure bei Lophira, Ochnaceae, nachgewiesen); bei den Guttiferen sind butterartige oleodistearin reiche Fette häufig (Pentadesma, Calophyllum, Garcinia, Allanblackia); Caraipa (Guttiferae) lieferte auch Butyrin und Caprylin. Auch die Dipterocarpeenfette sind bekanntlich feste an Oleodistearin reiche Substanzen (Shorea u. a.). Das Flacourtiaceengenus Hydnocarpus ergab die merkwürdigen als Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure bekannten Fettbestandteile, während Gynocardia aus der gleichen Familie flüssiges linoleinreiches Fett liefert. — Über Fette der Opuntiales ist nichts bekannt. — Myrtiflorae: Meist oleinreiche flüssige Fette (Lecythidaceae, Combretaceae, Myrtaceae); Myrtus enthält etwas

1) Bulir, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *24*, 309 (1912) f. Illicium. — 2) Cruciferenöle: Grimme, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr., *19*, 102 (1912); Pharm. Zentr.halle, *53*, 733 (1912); Pharm. Ztg., *57*, 520 (1912). — 3) Matthes u. Boltze, Arch. Pharm., *250*, 211 (1912). — 4) Für Eriobotrya: Maderna, Chem. Zentr. (1911), *I*, 25. — 5) Leguminosen: Grimme, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr., *18*, 53, 77; Pharm. Zentr.halle, *52*, 1141 (1911). Behensäure in Physostigma, Erythrina: A. H. Salway, Journ. Chem. Soc. Lond., *99*, 2148 (1911). — 6) Grimme, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr., *19*, 51 (1912). — 7) Dichapetalum: Power u. Tutin, Chem. Zentr. (1906), *II*, 1209.

Myristinsäure. — Auch den Umbelliflorae sind flüssige Fette aus ungesättigten Säuren eigen (1). — Unter den Metachlamydeen liegen zunächst von den Ericales durchaus ungenügende Untersuchungen über Samenfette vor, ebenso von den Primulales gar nichts. — Ebenales: Bei den Sapotaceen gewöhnlich butterartige, an Palmitin-Mischglyceriden reiche Fette, die auch Laurin, Myristin, bei Butyrospermum Arachin, bei Dumoria Carnaubin und Cerotin enthalten (2); die nahestehenden Ebenaceae und Styraceae scheinen nur Oleinfett zu führen. — Contortae: Olein als Hauptbestandteil bei den Oleaceen, Salvadoraceen, Loganiaceen und Apocynaceen. In Strychnossamen angeblich auch Butyrin, Caprinin (?), Arachin (3). — Tubiflorae: Nur Glyceride ungesättigter Säuren in den Fetten. Pharbitis Nil L. (Convolvulaceae) ergab etwas Triacetin (4); die Solanaceen führen Oleinfett, weniger Linolein (Datura liefert Daturinsäure (5), Scopolia Arachinsäure); Linoleinfett scheint bei den Labiaten verbreitet zu sein, während Sesamum (Pedaliaceae) wieder besonders Olein (etwas Myristin) enthält; über die Scrophulariaceen, Bignoniaceen, Acanthaceen usw. fehlen Erfahrungen. — Auch bezüglich der Rubiales liegen nur wenige Untersuchungen vor. Coffea enthält viel Linolein, weniger Olein, ferner Carnaubin, Daturin, etwas Caprinin (5). Sambucus lieferte hauptsächlich Olein, weniger Linolein, ferner Capron-, Caprin- und Caprylsäure (6). — Die Familie der Campanulatae sind nur hinsichtlich der Cucurbitaceen und Compositen untersucht, wo Linoleinfett die Regel zu sein scheint; nach Peckolt hat Anisosperma (Cucurbit.) talgartiges Fett. Telfairia pedata Hook. f. lieferte Telfairiasäure, wenig Arachin (7); in Compositenfetten wurde manchmal etwas Myristin konstatiert.

Man wird dieser Übersicht leicht entnehmen, wie sehr die Säuren mit C_{18} als Hauptbestandteile der Fette prävalieren und ihnen zunächst die benachbarten Glieder der Säurereihen. Von den übrigen Säuren sind die Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl bevorzugt. Stearinsäure sowie die viel verbreitete Palmitinsäure dürften noch öfter in Form von Mischglyceriden vorhanden sein, als heute sichergestellt ist; vielleicht gilt ähnliches auch von Laurin- und Myristinsäure, die gleichfalls recht häufig vorgefunden worden sind.

Die Glyceride der gesättigten Säuren sind die luftbeständigsten Fettbestandteile. Ihre niedersten Glieder (Triacetin, Tributyrin) sind flüssig; Trimyristin schmilzt bei 55°, Tripalmitin bei 66,5°, Tristearin in einer der beiden bekannten Modifikationen bei 71,6°. Alle diese festen Glyceride sind gut krystallisierende Stoffe.

Die Glyceride aller ungesättigten Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten. Triolein erstarrt bei — 6° C und ist im Vacuum ohne Zersetzung destillierbar. Die Mischester von Ölsäure und Palmitin- sowie Stearinsäure sind feste krystallisierbare Stoffe (Oleodistearin F 45—46°). Olein und Linolein verändern sich an der Luft, ohne daß hierbei Mikrobentätigkeit nötig wäre, in charakteristischer Weise.

---

1) Umbelliferen: Grimme, Pharm. Zentr.halle, *52*, 661 (1911). — 2) Dumoria: A. Hébert, Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 662 (1911). — 3) Harvey u. Wilkie, Chem. Zentr. (1905), *II*, 688. Heiduschka, Arch. Pharm., *250*, 398 (1912). — 4) Kromer, Chem. Zentr. (1896), *II*, 631. — 5) H. Meyer u. R. Beer, Sitz.ber. Wien. Ak., *121*, IIb, 19 (1912). — 6) H. Meyer u. Eckert, Monatsh. Chem., *31*, 1227 (1910). — 7) Byers u. Hopkins, Journ. Amer. Chem. Soc., *24*, 771 (1902). Arachin nach Zellner, Monatsh. Chem., *23*, 937 (1903).

Die Ölsäureglyceride nehmen hierbei den eigentümlichen ranzigen Geruch an, ändern die Farbe und nehmen merklich an Gewicht zu. Sicher sind immer Oxydationsvorgänge durch den Luftsauerstoff im Spiele; doch spielen unter gewöhnlichen Verhältnissen Mikrobenentwicklung und Lichtzutritt gleichfalls eine Rolle (1). In Stickstoffgas unterbleibt der Prozeß; Feuchtigkeit spielt keine Rolle. Den bekannten Geruch und Geschmack ranziger Fette führt SCALA auf die Entstehung von Önanthaldehyd $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COH$ zurück. Außer Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Önanthsäure, Pelargonsäure wurden in ranzigen Fetten auch Azelainsäure, Sebacinsäure und Dioxystearinsäure nachgewiesen. Jodzahl und Verseifungszahl (s. u.) ändern sich infolge dieser Bildung größerer Mengen niedrigerer gesättigter Säuren und zwar muß die Jodzahl abnehmen und die Verseifungszahl steigen. Außer den Säuren entstehen wahrscheinlich verschiedene Aldehyde. Man kann nach SCHMID zum chemischen Nachweise der Veränderungen beim Ranzigwerden das Fett im Dampfstrome destillieren und in der Vorlage mittels frisch bereitetem 1%igem Metaphenylendiamin-chlorhydrat auf Aldehyde und Ketone prüfen (gelbe oder braune Färbung).

Die Glyceride der mehrfach ungesättigten Fettsäuren werden an der Luft rasch dickflüssig und trocknen unter Bildung harzartiger Oxydationsprodukte ein. Besonders in dünner Schicht auf Glasplatten ausgestrichen, werden Öle, die Linol- und Linolensäure enthalten, bald fest. Hierbei ist die Linolensäure besonders wirksam (2). Nach BAUER und HAZURA entstehen beim Trocknen einerseits gesättigte Säuren, andererseits auch Oxysäuren. Hauptprodukte dürften die Glyceride mehrerer Oxysäuren ($C_{18}H_{30}O_7$?) sein, mit welchen wohl MULDERS „Linoxyn" identisch ist, und die feste Stoffe darstellen. Oxydationsfördernde Mittel, wie feinverteiltes Blei, Kupfer, Mangan, ferner Terpentinöl beschleunigen den Eintrocknungsvorgang stark („Siccative" der Praxis).

Ozon wird von den ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Ozoniden an Stelle der Doppelbildungen fixiert (3), z. B. ist Ölsäureozonid

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH \text{———} CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \\ | \qquad\quad | \\ O = O = O \end{array}$$

Diese Ozonide werden durch Kochen mit Wasser in Aldehyde und Säuren gespalten; bei Ölsäure entstehen Nonylaldehyd und Nonylsäure einerseits, Azelainsäure und deren Halbaldehyd andererseits (HARRIES und THIEME).

Mit Zinkstaub reduziert liefern die Fettsäureglyceride Kohlenwasserstoffe vom Verhalten des Rohpetroleums (4). Das natürliche Erdöl dürfte

1) Wichtigere Lit.: E. DUCLAUX, Compt. rend., *102*, 1077 (1886); Ann. Inst. Pasteur (1888). A. SCALA, Chem. Zentr. (1898), *I*, 439; Gazz. chim. ital., *38*, I, 307 (1908). REINMANN, Zentr. Bakt. II, *6*, 131 (1900). EICHHOLZ, Ebenda, *10*, 474 (1903). RAHN, Ebenda, *15*, 53, 422 (1905). O. JENSEN, Ebenda, *8*, 11 (1902). M. WINCKEL, Apoth.-Ztg., *20*, 690 (1905); Verhandl. Naturf. Ges. (1904), II, *1*, 210. SIEGFELD, Chem. Zentr. (1909), *I*, 319. HERMAN u. FALK, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 711 (1903). RYAN u. MARSHALL, Amer. Journ. Pharm. (1907), p. 308. A. SCHMID, Ztsch. analyt. Chem., *37*, 301. — 2) Trocknende Öle: SAUSSURE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *49*, 225 (1832). LIVACHE, Arch. Pharm. (1886), p. 942. BAUER u. HAZURA, Monatsh. Chem., *9*, 459 (1888). E. ORLOW, Chem. Zentr. (1912), *I*, 861. — 3) C. HARRIES, Ber. Chem. Ges., *39*, 3728, 3732 (1906); Lieb. Ann., *343*, 354 (1906). MOLINARI, Ber. Chem. Ges., *39*, 2735 (1906); *41*, 2782, 2789, 2794 (1908). — 4) J. LEWKOWITSCH, Ebenda, *40*, 4161 (1907). C. NEUBERG, Sitz.ber. Berlin. Ak., (1907) *2*, 265; Ber. Chem. Ges., *40*, 4477 (1907).

in der Tat, nach den heute vorliegenden Erfahrungen zu urteilen, seine Entstehung den Fettsäuren aus Organismenresten, welche anaerober Zersetzung anheimfallen, verdanken. Reduktion von natürlichen Fetten mit Wasserstoff bei Anwesenheit geringer Mengen von kolloidalem Palladium gelingt unter vollständiger Hydrierung (1); die ungesättigten Säuren gehen in die gesättigten von gleicher Kohlenstoffzahl über („gehärtete Fette").

Bestimmung und Trennung der Fettsäuren. — Ohne erst die nach Verseifen des Fettes mit Äther extrahierten freien Fettsäuren trennen zu müssen, gewährt die zur vollständigen Verseifung nötige Alkalimenge Anhaltspunkte zur Beurteilung der Menge und Molekulargröße der vorhandenen Fettsäuren. In der Praxis spielt daher die „Verseifungszahl" oder KÖTTSDORFERsche Zahl (x mg KOH verseifen 1 g Fett) eine wichtige Rolle zur Charakterisierung der natürlichen Fette (2). Je reicher ein Fett an niederen Fettsäuren, desto größer muß diese Konstante ausfallen. Für Fette aus Triolein, Pripalmitin und Tristearin bestehend, liegt die Verseifungszahl zwischen 190 und 200, für Tributyrin bei 557, für Triacetin bei 772.

Die niederen Glieder der Essigsäure sind aus dem angesäuerten Verseifungsgemisch leicht durch Destillation abzutrennen, wobei die „flüchtigen Fettsäuren" bis zur Laurinsäure mit den Wasserdämpfen übergehen. [REICHERT-MEISSLsche Zahl = x ccm $^1/_{10}$ normal NaOH neutralisieren die flüchtigen Säuren aus 5 g Fett unter bestimmten Bedingungen (3)]. Von ungesättigten Fettsäuren würde nur die Tiglinsäure aus Crotonöl mit diesen Säuren übergehen. Ameisensäure und Essigsäure einerseits und die höheren Fettsäuren andererseits trennt man durch deren Ca- und Ba-Salze, welche vom Propionat aufwärts schwer löslich sind. Ameisensäure erkennt man durch die starke Reduktion von Ag und Hg-Salzen, an der Calomelbildung beim Kochen mit $HgCl_2$ [quantitative Bestimmung nach SCALA (4)] und an der Bildung des arrakartig riechenden Äthylesters beim Kochen mit H_2SO_4 und Alkohol. Essigsäure wird erkannt an der rotbraunen Färbung mit Eisenchlorid (beim Kochen Niederschlag von basischem Acetat), an ihrem schwerlöslichen Silbersalz und dem charakteristischen Geruche von Äthylacetat, welches beim Erhitzen von Essigsäure mit H_2SO_4 und Alkohol entsteht. Von der Buttersäure angefangen, sind die Säuren mit wässerigen Neutralsalzlösungen nicht mehr mischbar.

Die höheren flüssigen Fettsäuren lassen sich von den festen schon durch Petroläther scheiden, welches bei gewöhnlicher Temperatur die festen Fettsäuren nur sehr wenig löst (5). Ferner sind die Bleisalze der höheren gesättigten Säuren in Äther sehr wenig löslich, während ölsaures und linolsaures Blei in den Äther übergehen. Um diese Trennung auszuführen, neutralisiert man das Verseifungsgemisch mit Essigsäure, löst die Seifen in kochendem Wasser und fällt mit Bleiacetat; der gewaschene und ge-

---

1) C. PAAL u. K. ROTH, Ber. Chem. Ges., *41*, 2282 (1908); *42*, 1541 (1909). Eläostearinsäure: MAJIMA, Ebenda, *45*, 2730 (1912). — 2) J. KÖTTSDORFER, Ztsch. analyt. Chem., *18*, 199 (1879). E. VALENTA, Dingl. polytechn. Journ., *249*, 270 (1883). SCHREIBER, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 74 (1908). KIPPENBERGER, Ztsch. angewandt. Chem., *18*, 1024 (1905). — 3) REICHERT, Ztsch. analyt. Chem., *18*, 68 (1879). E. MEISSL, Dingl. polytechn. Journ., *233*, 231. KÖNIG u. HART, Ztsch. analyt. Chem., *30*, 292 (1891). CALDWELL u. HURTLEY, Journ. Chem. Soc. Lond., *95*, 853 (1909). WELDE, Biochem. Ztsch., *28*, 504 (1910). Niedere Fettsäuren: Vgl. auch LANGHELD u. ZEILEIS, Ber. Chem. Ges., *46*, 1171 (1913). EDELSTEIN u. WELDE, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 152 (1911). EDELSTEIN u. CSONKA, Biochem. Ztsch., *42*, 372 (1912). — 4) SCALA, Gazz. chim. ital., *20*, 393 (1890). A. LIEBEN, Monatsh. Chem. (1893). CZAPEK, Jahrb. wiss. Botan., *29*, 336 (1896). — 5) S. FACCHINI u. DORTA, Chem. Zentr. (1910), *II*, 597.

trocknete Bleiniederschlag wird nun mit Äther oder Benzol extrahiert, die ätherlösliche und ätherunlösliche Fraktion sodann wie üblich mit H_2S zerlegt und die freien Säuren werden ausgeäthert (1). DAVID (2) benützt zur Abtrennung der gesättigten und ungesättigten Säuren die Unlöslichkeit der Ammoniumsalze der ersteren in Ammoniak. BEER (3) fand die Lithiumseifen als zur Trennung der Fettsäuren gut geeignet. Nach FACCHINI und DORTA (4) läßt sich auch die Acetonlöslichkeit der Alkaliseifen zur Fettsäuretrennung mit heranziehen. Stearinsäure ist bei 0° in Alkohol praktisch unlöslich (5). In der Praxis findet zur Beurteilung der unlöslichen Fettsäuren natürlicher Fette die „HEHNERsche Zahl" Anwendung: x Gramm unlösliche Säuren in 100 g Fett (6). Die Reinigung der unlöslichen Fettsäuren geschieht am besten durch fraktionierte Destillation der Äthylester im Vacuum (7).

Alle ungesättigten Säuren lagern für je eine Doppelbindung zwei Atome Jod oder Brom an, wobei sie in die Halogenderivate der entsprechenden gesättigten Säuren übergehen. So gibt Ölsäure Dijod-Stearinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_7-CH=CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad (CH)_2\cdot COOH \end{array} + 2\,J \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_7-CHJ-CHJ \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\quad (CH_2)_7\cdot COOH \end{array}$$

Linolsäure addiert dementsprechend 4 J, Linolensäure 6 J. Zur praktischen Verwendung dieser Reaktion dient das bekannte Verfahren nach HÜBL (8), wonach zu einer in Chloroform gelösten bestimmten Menge Fett das Jodreagens im Überschusse zugesetzt wird, und der noch vorhandene Jodüberschuß nach längerem Stehen zurücktitriert wird. Nach WALLER dient als Jodlösung eine Lösung von 25 g J und 30 g $HgCl_2$ in 1000 Teilen 95%igem Alkohol + 5% rauchender HCl (D 1, 19). Die „Jodzahl" ist die vom Fett absorbierte Jodmenge in Prozenten der Fettmenge. Bei sehr langer Einwirkungsdauer der Jodlösung steigt die Jodzahl, weswegen man die Zeit der Einwirkungsdauer anzugeben hat (9). Die Jodzahl gibt ein Maß für die Quantität der in dem Fett enthaltenen ungesättigten Säuren, ohne daß eine analytische Abtrennung der letzteren nötig wäre. Nach ARNAUD entstehen bei Behandlung der Jodfettsäureadditionsprodukte mit alkalischer Kalilauge neben der ursprünglichen Fettsäure auch Oxyderivate. Die Addition von Brom ergibt „Bromzahlen" der Fette, welche jedoch bisher wenig verwendet worden sind (10). Man kennt ferner auch Schwefeladditionsprodukte der ungesättigten Säuren (11).

---

1) FARNSTEINER, Chem. Zentr. (1898), *II*, 392; (1899), *I*, 545; (1903), *I*, 898. DE KONINGH, Hilgers Vierteljahrsschr. (1892), p. 415. G. B. NEAVE, The Analyst, *37*, 399 (1912). — 2) DAVID, Compt. rend. (1910). — 3) R. BEER, Lotos (1912), p. 117. — 4) FACCHINI u. DORTA, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr., *19*, 77 (1912). — 5) HEIDUSCHKA u. BURGER, Ztsch. öff. Chem., *19*, 87 (1913). — 6) HEHNER, Ztsch. analyt. Chem., *16*, 145 (1877). — 7) HOLLAND, Journ. Ind. and Eng. Chem., *3*, 171 (1911). — 8) Jodzahl: HÜBL, Dingl. polytechn. Journ., *253*, 281 (1884). WALLER, Chem.-Ztg. (1895), p. 1831. MASCARELLI u. BLASI, Gazz. chim. ital., *37*, I, 113 (1907). J. A. WIJS, Ber. Chem. Ges., *31*, 750 (1898). ER. RICHTER, Ztsch. angewandt. Chem., *20*, 1605 (1907). BORDE, Chem. Zentr. (1910), *I*, 383. ARNAUD u. POSTERNAK, Compt. rend., *149*, 220 (1909); *150*, 1130, 1525 (1910). — 9) PONZIO u. GASTALDI, Gazz. chim. ital., *42*, II, 92 (1912). — 10) HEHNER, Chem. Zentr. (1895), *I*, 813; *II*, 467; (1897), *I*, 775. F. TELLE, Journ. Pharm. Chim. (6), *21*, 111, 183 (1905). VAUBEL, Ztsch. angewandt. Chem., *23*, 2077 (1910). SPRINKMEYER u. DIEDRICHS, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *23*, 679 (1912). — 11) ALTSCHUL, Ztsch. angewandt. Chem. (1895), p. 535. HENRIQUES, Ebenda, p. 691.

Aus der Jodzahl berechnet man unter der (häufig ganz unzutreffenden) Voraussetzung, daß die Ölsäure die einzige quantitativ in Betracht kommende ungesättigte Fettsäure ist, die Menge der ungesättigten Säuren durch Multiplikation mit dem Faktor 1,163.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure in statu nascendi gehen die Glieder der Ölsäurereihe leicht in stereoisomere Säuren von viel höherem Schmelzpunkt über: „Elaidinprobe" (**1**). Ölsäure liefert hierbei Elaidinsäure (F 44—45°)

$$\begin{matrix} CH_3\cdot(CH_2)_7 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} H \\ (CH_2)_7\cdot COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot(CH_2)_7 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} (CH_2)_7\cdot COOH \\ H \end{matrix}$$

Erucasäure gibt Brassidinsäure (F 56—60°) (**2**):

$$\begin{matrix} C_{19}H_{39}-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_{19}H_{39}-C-H \\ \| \\ COOH-C-H \end{matrix}$$

Aus Hypogäasäure erhält man Gaidinsäure (F 39°), aus Taririnsäure nach ARNAUD und POSTERNAK Tarelaidinsäure. Dieselben Autoren zeigten, daß man durch Dehydrierung von Stearinsäure Elaidinsäure, durch die entsprechende Operation aus Behensäure Brassidinsäure gewinnt. Durch H_2SO_4 erhält man bei Ölsäure und Elaidinsäure dieselbe Oxystearinsäure, mit alkalischem $KMnO_4$ jedoch verschiedene Dioxystearinsäuren aus beiden Isomeren (**3**).

Die Elaidinprobe stellt man an, durch Zusatz einer konzentrierten KNO_2-Lösung und vd. H_2SO_4, oder durch Schütteln des Öls mit HNO_3 und etwas Quecksilber oder noch besser Kupferspänen. Ölsäurereiche Fette werden nach 1—3 Stunden fest. Etwa vorhandenes Linolein scheidet sich aus der festen Masse als darüberstehende Ölschicht aus. Die Probe fällt auch mit Oxyölsäuren positiv aus: Ricinolsäure geht mit HNO_2 in die stereo-isomere Ricinelaidinsäure (F 53°) über.

Die Säuren mit zwei und mehreren Doppelbindungen geben die Elaidinreaktion nicht. Hier lassen sich aber nach HAZURA (**4**) die Oxydationsprodukte mit $KMnO_4$ bei alkalischer Reaktion zur Trennung und Charakterisierung der Säuren benützen. Ölsäure bildet in dieser Reaktion Dioxystearinsäure:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot(CH_2)_7 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} H \\ (CH_2)_7\ COOH \end{matrix} + O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot(CHOH)_2\cdot(CH_2)_7\cdot COOH$$

---

1) Entdeckt von F. BOUDET, Schweigg. Journ. Chem., *66*, 186 (1832). LAURENT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *65*, 149; *66*, 154 (1837). FOKIN, Chem. Zentr. (1910), *II*, 1747. GAWALOWSKI, Ebenda (1905), *I*, 804. ARNAUD u. POSTERNAK, Compt. rend., *150*, 1130 u. 1245 (1910). In der Ölsäurereihe ist aber nach FOKIN, Chem Zentr. (1912), *II*, 2058, auch die Stelle der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette von Einfluß auf den krystallinischen oder flüssigen Charakter der Säure. — **2**) HOLT, Ber. Chem. Ges., *25*, 961 (1892). ALBITZKY, Chem. Zentr. (1903), *I*, 318. — **3**) TSCHERBAKOFF u. SAYTZEFF, Journ. prakt. Chem., *57*, 27 (1898). SHUKOFF u. SCHETAKOFF, Ebenda, *67*, 414 (1903). SAYTZEFF, Jahresber. Agrik.chem. (1886), p. 297. HOLDE u. MARCUSSON, Ber. Chem. Ges., *36*, 2657 (1903). — **4**) K. HAZURA, Monatsh. Chem., *9*, 180, 198 (1888).

und zwar gleichzeitig zwei isomere Dioxystearinsäuren als Hauptprodukte, dann Azelainsäure, Pelargonsäure und Oxalsäure (1). Linolsäure liefert unter den gleichen Bedingungen Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure $C_{17}H_{31}-(OH)_4 \cdot COOH$. Aus Linolensäure entsteht analog Hexaoxystearinsäure oder Linusinsäure. Zur Ermittlung des Gehaltes an Linolensäure dient, wie HEHNER und MITCHELL (2) gezeigt haben, trefflich die Darstellung des schwerlöslichen Hexabromids durch Sättigen mit Brom unter Eiskühlung, wobei sich nach mehrstündigem Stehen die Bromide abscheiden. Man wäscht den Niederschlag mit gekühltem Äther aus und bestimmt ihn durch Wägung. Diese „Hexabromidzahl" kann man auch aus dem unverseiften Fett ermitteln. Nach EIBNER und MUGGENTHALER sind die Hexabromidzahlen von Mohnöl 0, chinesischem Holzöl 0, Perilla nankingensis 64,12, Okumi 60,98, Rüböl 6,34, Soja 7,17, Leinöl 51,73—57,96. Über die Sauerstoffabsorption bei trocknenden Ölen und deren quantitative Bestimmung mögen die Angaben von WILSON und HEAVEN (3) eingesehen werden. Ricinusöl liefert mit alkalischem $KMnO_4$ zwei Trioxystearinsäuren von differentem Schmelzpunkt, woraus man auf die Existenz zweier isomerer Säuren im Ricinusöl schließen wollte.

Mit überschüssiger H_2SO_4 liefert Ricinolsäure Dioxystearinsäure und reichlich deren Anhydrierungsprodukte als H_2SO_4-Ester (4). Bei Oxydation der Ölsäure mit CrO_3 in eiseesigsaurer Lösung tritt erst grüne, dann kirschrote Farbenreaktion ein mit charakteristischem Absorptionsspektrum (5).

Praktische Anhaltspunkte für die Ermittlung des Gehaltes von Fetten an Oxysäuren gewährt die Bestimmung der „Acetylzahl" nach BENEDIKT-ULZER, wobei man die Differenz der Verseifungszahlen der freien Fettsäuren vor und nach der Acetylierung ermittelt (in Milligramm KOH pro 1 g Fett) (6).

Genauere Details über die anzuwendende Methodik findet man in den zitierten Werken von KÖNIG, RÖHMANN und in den angeführten Originalarbeiten.

§ 5.

Das Glycerin der Samenfette.

Das Glycerin, dessen chemische Eigenschaften hier als bekannt vorausgesetzt werden (7), gewinnt man aus dem Verseifungsgemisch der Fette leicht, indem man die Seifen aussalzt, das Filtrat vom Seifenniederschlag

1) F. EDMED, Journ. Chem. Soc., *73*, 627 (1898). Dioxystearinsäure als Produkt der Fettoxydation im Ackerhumus: O. SCHREINER u. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1599 (1908). — 2) O. HEHNER u. C. A. MITCHELL, The Analyst, *23*, 310 (1898). H. SPRINKMEYER u. A. DIEDRICHS, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *23*, 679 (1912). EIBNER u. MUGGENTHALER, Farbenztg., *18*, 131 (1913). — 3) WILSON u. HEAVEN, Journ. Soc. Chem. Ind., *31*, 565 (1912). — 4) AD. GRÜN, Ber. Chem. Ges., *39*, 4400 (1906). — 5) LIFSCHÜTZ, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 446 (1908). — 6) BENEDIKT u. ULZER, Monatsh. Chem., *8*, 41 (1887). LEWKOWITSCH, Chem. Zentr. (1890), *II*, 855; (1897), *II*, 395. WILLSTÄTTER, Ber. Chem. Ges., *45*, 2827 (1912). NORMANN, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustr., *19*, 205 (1912). Hierbei ist zu beachten, daß nach dem Verfahren von LEWKOWITSCH Acetolyse stattfindet. — 7) Das von SCHEELE entdeckte „Ölsüß" wurde von J. PELOUZE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *63*, 19 (1836), neuerlich studiert. In krystallisiertem Zustand schmilzt es bei 13—15° [Chem. Zentr. (1891), *II*, 374]. Mit schmelzendem Ätzkali liefert es Wasserstoff, Essigsäure, Ameisensäure (beide aus der intermediär auftretenden Acrylsäure stammend), Buttersäure und Milchsäure: E. HERTER, Ber. Chem. Ges., *11*, 1167 (1878). Die wichtige und interessante Oxydation von Glycerin mit H_2O_2 und etwas Ferrosulfat liefert Dioxyaceton und Glycerinaldehyd: H. FENTON u. H. JACKSON, Chem. Zentr. (1898), *II*, 1011.

vorsichtig eindampft und den Rückstand mit Ätheralkohol extrahiert; der sirupöse Rückstand enthält das Glycerin. Qualitativ wird Glycerin gut erkannt durch seine Eigenschaft bei trockener Destillation oder bei Behandlung mit wasserentziehenden Agentien bei höherer Temperatur, Acrylaldehyd oder Acrolein zu liefern:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\!\!>\!CHOH \;=\; \begin{matrix} CH_2 \\ COH \end{matrix}\!\!>\!CH + 2\,H_2O$$

Zur Anstellung der „Acroleinprobe" (1) wird am besten die Substanz mit der doppelten Menge feingepulverten $KHSO_4$ vermischt, sodann in ein Röhrchen eingefüllt, durch dessen Kork ein gebogenes Glasrohr führt, und bis zum lebhaften Schäumen auf dem Sandbad erhitzt. Das gebogene Glasrohr mündet in ein gekühltes Reagensglas, worin sich das Acrolein kondensiert. Acrolein hat einen eigentümlich stechenden Geruch, reduziert ammoniakalisches $AgNO_3$ sehr stark in der Kälte und gibt mit Piperidin und Nitroprussidnatrium eine blaue Färbung (2). Borax mit Glycerin befeuchtet erzeugt grüne Flammenfärbung (3). Eine weitere Reaktion ist die „Glycereinprobe" nach REICHEL (4). Dieselbe ist schon bei Anwendung von 2 Tropfen fetten Öles deutlich. Man erwärmt die Probe vorsichtig mit der gleichen Menge Phenol und konzentrierter H_2SO_4, bis sich in der Schmelze feste Massen bilden; schüttelt vorsichtig mit etwas kaltem Wasser aus und setzt zum Rückstande einige Tropfen Ammoniak zu, worauf Rotfärbung eintritt.

Quantitative Glycerinbestimmungsmethoden sind in größerer Zahl angegeben, jedoch alle mehr oder weniger ungenau und umständlich. Hierher gehört die Benzoylierungsmethode von DIETZ (5), ferner einige Methoden, welche das vorhandene Glycerin vollständig oxydieren und den Überschuß des Oxydationsmittels zurücktitrieren [Permanganatverfahren von BENEDIKT-ZSIGMONDY (6), Bichromatmethode von HEHNER (7)]; ferner die Acetylierungsmethode von LEWKOWITSCH (8) und die sehr exakte Methoxylmethode von ZEISEL und FANTO (9), wonach das Glycerin durch überschüssigen JH in der Hitze in Isopropyljodid übergeführt wird, welches sich durch Umsatz mit $AgNO_3$ genau bestimmen läßt. Sehr kleine Glycerinmengen bestimmt NICLOUX (10), indem er 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 5—7 ccm konzentrierter H_2SO_4 mengt und solange $K_2Cr_2O_7$-Lösung (19 g im Liter) aus einer Bürette zufließen läßt bis die Farbe der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit aus Blaugrün nach Gelbgrün umschlägt. Lösungen, die über 0,1% Glycerin enthalten, sind zu verdünnen. LECCO (11) schlug

---

1) Hierzu GRÜNHUT, Ztsch. analyt. Chem., *38*, 37 (1898). Anwendung von Borsäure statt H_2SO_4 bei der Reaktion: WOHL u. NEUBERG, Ber. Chem. Ges., *32*, 1352 (1899). Entdeckung der Reaktion durch BRANDES: REDTENBACHER, Lieb. Ann., *47*, 113 (1843). OECHSNER DE CONINCK, Bull. Ac. Roy. Belg. (1912), p. 524. GANASSINI, Biochem. Zentr., *14*, 772 (1912). — 2) LEWIN, Ber. Chem. Ges., *32*, 3388 (1899). — 3) SENIER u. LOEW, Ebenda, *11*, 1268 (1878). — 4) Hierzu DONATH u. MAYRHOFER, Ztsch. analyt. Chem., *20*, 379 (1882). A. MEYER, Flora (1899), p. 436. — 5) R. DIETZ, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 472 (1887). — 6) BENEDIKT u. ZSIGMONDY, Chem.-Ztg., *9*, 975. MANGOLD, Ztsch. analyt. Chem., *31*, 718 (1892). — 7) O. HEHNER, Ber. Chem. Ges., *22*, Ref. 605 (1889). GANTTER, Ztsch. analyt. Chem., *34*, 421 (1895). PROBECK, Journ. Ind. and Eng. Chem., *3*, 253 (1911). — 8) LEWKOWITSCH, The Analyst, *26*, 35 (1901). — 9) S. ZEISEL u. R. FANTO, Ztsch. landw. Versuchswes. Österr., *5*, 729 (1902). WILLSTÄTTER u. MADINAVEITIA, Ber. Chem. Ges., *45*, 2825 (1912). — 10) M. NICLOUX, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 455 (1897); *29*, 245 (1903). — 11) LECCO, Ber. Chem. Ges., *25*, 2074 (1892).

vor, 10 ccm der zu prüfenden Substanz mit 1 g getrocknetem Ätzkalkpulver gut zu mischen, 10 g Quarzsand zuzusetzen und auf dem Wasserbade fast bis zum Eintrocknen zu verdampfen. Der Rückstand werde 4—5 mal mit heißem absolutem Alkohol extrahiert und die gesammelten Auszüge werden in ein 100 ccm-Kölbchen filtriert; nun dampfe man das Filtrat ein, löse den Rückstand in 5 ccm Alcohol absol., setze 10 ccm Äther zu und lasse im gut verkorkten Kolben einige Stunden bis zur Klärung stehen. Die klare Lösung wird abgegossen und eingedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen Glycerin in Rechnung gestellt. Vielfach sind bei pflanzenbiochemischen als Arbeiten ganz unzureichende Glycerinbestimmungsmethoden verwendet worden.

Dreiundzwanzigstes Kapitel: **Die Resorption der Fette bei der Samenkeimung.**

§ 1.

Der Fortgang des Resorptionsprozesses.

Es ist bereits von SAUSSURE (1), MEYEN (2), LETELLIER und BOUSSINGAULT (3) hervorgehoben worden, daß das Fett beim Keimen von Ölsamen aus den letzteren verschwindet und so seinen Charakter als Reservestoff bekundet. Später hat eine ganze Reihe von Experimentaluntersuchungen diesen Vorgang sowohl analytisch, als mikroskopisch verfolgt. Insbesondere hat SACHS (4) das Verdienst, die anatomische Seite der Frage zuerst gründlich untersucht zu haben.

Bei der Keimung von Curcurbita, deren Cotyledonen hierzu, wie jene von Helianthus, gute Studienobjekte darstellen, beobachtet man etwa am 4.—5. Keimungstage deutliche Veränderungen im Zellinhalte des fettführenden Gewebes. Das Plasma ist grobschaumig geworden, und in seinen Strängen und Platten sind zahlreiche Öltropfen sichtbar. Es macht den Eindruck, als ob das Fett anfänglich in kolloidaler Lösung im nicht vacuolisierten Plasma vorhanden gewesen wäre und bei Erreichung eines bestimmten Quellungszustandes des Protoplasten eine Entmischung erfolgt wäre. Die Öltropfen nehmen nun an Zahl allmählich deutlich ab, je weiter die Keimung fortschreitet. Es nimmt also das Fett im keimenden Samen die Form einer groben Emulsion an.

HELLRIEGEL (5) untersuchte Rapssamen in fünf Entwicklungsperioden mit folgenden Ergebnissen:

---

1) SAUSSURE, Frorieps Notizen, *24*, Nr. 16. — 2) MEYEN, Neues System der Pflanzenphysiol., *II*, 293 (1838). — 3) LETELLIER, Journ. prakt. Chem. (1855), p. 94. BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft, Deutsch v. GRAEGER, *I*, 203 (1851). — 4) J. SACHS, Botan. Ztg. (1859), Nr. 20, 21, p. 177. Von neuerer Literatur zu erwähnen: E. MESNARD, Compt. rend., *116*, 111 (1893). — 5) HELLRIEGEL, Dissert., Journ. prakt. Chem. (1855), p. 94. NOBBE, Samenkunde, p. 158, erwähnt noch ältere Untersuchungen von BOUSSINGAULT, REUNERT und M. SIEWERT. Letzterer fand für Raps nach 10tägiger Keimung einen Fettverlust von 20,3 %, nach weiteren 4 Tagen von 70,4 %. Das schließlich ausgebrachte Öl reagierte sauer.

	Ruhende Samen	Keimungsperiode: I	II	III	IV	V
Fettes Öl in Proz. der Trockensubstanz	47,09	47,76	43,77	41,0	38,66	36,22
Zucker, Bitterstoff, organische Säuren	7,69	8,68	10,52	12,36	13,67	15,41
Eiweiß, Legumin	5,22	2,58	2,58	1,77	1,78	1,81

Peters (1) ermittelte für normal am Licht gedeihende Kürbiskeimlinge folgende Zahlen in Prozenten der Trockensubstanz gerechnet:

	Total	Cotyledonen	Hypocotyl	Wurzel
Ungekeimt	49,51			% Fett
I. Cotyledonen farblos; keine Nebenwurzeln	51,67	40,48	6,36	4,83
II. Cotyledonen ergrünend; Nebenwurzeln vorhanden	33,43	26,40	3,93	3,10
III. Cotyledonen ausgewachsen; die ersten Blätter entwickelt	12,71	7,2	2,68	2,83

Fleury (2) gibt folgende instruktive Analysen von keimenden Fettsamen:

	Fettgehalt in Prozenten bei Ricinus	Brass. Rapa	Amygdalus	Euphorb. Lathyris
Ungekeimt	46,6	46,0	54	40,3
Nach 6 Tagen	45,9	28,3	—	—
„ 11 „	41,6	—	—	—
„ 16 „	33,1	—	—	—
„ 21 „	7,9	—	—	—
„ 26 „	10,3	—	45	9
„ 31 „	10,28	—	—	—

Demnach würden in 100 g Ricinussamen 4,29 g Fett täglich verbraucht werden, bei Brassica 2,52 g.

Müntz (3) ermittelte für andere Objekte ähnliche Resultate.

Keimung von Rhaphanus sativus im diffusen Lichte:

5 g ungekeimte Samen	1,750 g Fett
5 g 2tägige Keimlinge	1,635 g „
5 g 3tägige „	1,535 g „
5 g 4tägige „	0,790 g „

Papaver somniferum im Dunkeln:

20 g Samen ungekeimt	8,915 g Fett
20 g 2tägige Keimlinge	6,815 g „
20 g 4tägige „	3,900 g „

Raps im Dunkeln:

20 g Samen ungekeimt	8,540 g Fett
20 g 3tägige Keimlinge	5,235 g „
20 g 5tägige „	3,700 g „

---

1) Peters, Versuchsstat., *3*, 1 (1861). Vgl. auch N. Laskowsky, Ebenda, *17*, 240 (1874). — 2) Fleury, Ann. de Chim. et Phys. (4), *1*, 38 (1865). — 3) A. Muntz, Ann. de Chim. et Phys. (4), *22*, 472 (1871). Boussingault, Agronomie, *5*, 50 (1874).

Für Cannabis sativa macht DETMER (1) folgende Angaben (Dunkelkeimlinge):

Die Zahlen bedeuten Gewichtsteile des ruhenden Samens.

	Ruhender Samen	Nach 7 Tagen	Nach 10 Tagen
Gesamttrockensubstanz.	100	96,91	94,03
Fett	32,65	17,09	15,20
Stärke	—	8,64	4,59
Eiweiß	25,06	23,99	24,50

Wenn sich in manchen dieser Versuchsreihen im Anfang der Keimung eine kleine Steigerung des Fettgehaltes ergab, so dürfte dies darauf beruhen, daß die Fettreaktion beim gekeimten Material leichter vollständig gelingt, als bei dem ungekeimten Samenmaterial. Vielleicht zerfallen auch im Keimungsbeginn komplexere Verbindungen (Lecithalbumine?) unter Bildung von ätherlöslichen Substanzen (2).

Von weiteren Untersuchungen (3) sind zu erwähnen jene von LECLERC DU SABLON über die Keimung von Ricinus, Cannabis und Juglans, von WALLERSTEIN über die Keimung von Hordeum, von MERLIS über Lupinus. Den Untersuchungen von MAQUENNE über Arachis und Ricinus entnehme ich die nachstehenden Daten:

	Fett	Saccharifizierbare Substanz als Rohrzucker berechnet	N-haltige Stoffe als Albuminoide berechnet
Arachis ungekeimt . .	51,39	11,55	24,83
Nach 6 Tagen. . .	49,81	8,35	23,40
„ 10 „ . . .	36,19	11,09	23,96
„ 12 „ . . .	29,0	12,52	25,20
„ 18 „ . . .	20,45	12,34	24,31
„ 28 „ . . .	12,16	9,46	24,87
Ricinus ungekeimt . .	51,40	3,46	18,36
Nach 6 Tagen. . .	33,71	11,35	18,71
„ 10 „ . . .	5,74	24,14	18,32
„ 12 „ . . .	6,48	19,51	16,69
„ 18 „ . . .	3,08	8,35	17,50

Die Verminderung des Reinfettgehaltes des Nährgewebes geschieht nach den vorliegenden Untersuchungen je nach den Bedingungen des Versuches recht ungleich schnell. SANI fand bei der Keimung der Olive den Fettgehalt binnen 1 Woche von 42% auf 6,23 % vermindert, bei Fagus binnen 8 Tagen von 38,19% auf 5,43% (4). FÜRTH konstatierte bei Ricinus

1) W. DETMER, Phys.-chem. Untersuchung über die Keimung ölhaltiger Samen (Leipzig 1875), p. 40 (Habilitationsschrift). — 2) Die Beobachtungen von J. NERKING, Pflüg. Arch., *85*, 330 (1901), gehören wohl ebenfalls hierher, doch halte ich die dort vertretene Meinung von der Existenz von Fetteiweißverbindungen für unerwiesen. — 3) LECLERC DU SABLON, Compt. rend., *117*, 524 (1893); *119*, 610 (1894); Rev. gén. Bot., *9*, 313 (1897). M. WALLERSTEIN, Chem. Zentr. (1897), *I*, 63. S. FRANKFURT, Versuchsstat., *43*, 143 (1894). M. MERLIS, Ebenda, *48*, 419 (1897). L. MAQUENNE, Compt. rend., *127*, 625 (1908) G. SANI, Chem. Zentr. (1900), *I*, 773. O. v. FÜRTH, Hofmeisters Beitr., *4*, 430 (1903). — 4) G. SANI, Atti Accad. Linc. Roma, *13*, 382 (1904).

nach vierwöchentlicher Keimung bei Zimmertemperatur noch 7,5% Fett, während bei Bruttemperatur nach 9 Tagen nur noch 11,7% vorhanden waren. JEGOROW (1) gibt an, daß in Cucurbitakeimlingen binnen 28 Tagen der Fettgehalt auf ein Drittel des anfänglichen Vorrates sinkt. Hingegen fand DELEANO (2) bis zum 8. Keimungstage keine nennenswerte Fettverminderung, dann aber schwanden in 2—3 Tagen 90% des Fettgehaltes ohne Abnahme des Samentrockengewichtes und unter Zunahme der wasserlöslichen Stoffe. MILLER (3) sammelte an Helianthuskeimlingen ähnliche Erfahrungen. Die Vermutung, daß die Art der Fettsäuren auf die Schnelligkeit der Fettverarbeitung Einfluß nehmen könnte, scheint durch die Erfahrungen von S. IWANOW (4) bestätigt zu werden: Fette, die reich sind an gesättigten Säuren, werden infolge des langsameren Abbaues dieser Fettsäuren merklich langsamer zum Verschwinden gebracht als Fette, die sehr wenig gesättigte Säuren enthalten.

Schon SIEWERT und MUNTZ erwähnen die Tatsache, daß in keimenden Samen reichliche Bildung freier Fettsäuren zu konstatieren ist. Der letztgenannte Autor fand bei Rhaphanus, im diffusen Licht gekeimt, nach 2 Tagen 54,62 % freie Fettsäuren, während ungekeimte Samen hiervon 10,17 % enthielten; nach 3 Tagen war der Säuregehalt auf 79,25 %, nach 4 Tagen auf 95,06 % gestiegen. Auch Papaver und Brassica Napus, im Dunkeln gekeimt, hatten nach 4—5 Tagen fast die gesamten Säuren des Fettes frei gemacht. Diese Beobachtungen stimmen auch mit neueren Angaben von LECLERC DU SABLON, WALLERSTEIN, GREEN (5), JEGOROW und IWANOW. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bei rascher Aufarbeitung des Reservematerials, wie es offenbar bei den Versuchen von DELEANO an Curcurbita der Fall war, der Säuregehalt sich innerhalb gewisser Grenzen hält: besonders wenn viel ungesättigte Säuren auftreten, welche rascher verschwinden. Das Glycerin, welches neben den Fettsäuren entstehen muß, findet man meist nur in sehr geringen Mengen. Ist die Weiterverarbeitung gehemmt, wie bei Sauerstoffentziehung oder Narkose, so häufen sich Glycerin und Fettsäuren sehr stark an (6). Das Ätherextrakt aus gekeimten Ölsamen hat einen unangenehm ranzigen Geruch, braune Farbe und viscose Beschaffenheit. SANI betont, daß die Jodzahl stark herabgeht (für Fagus von 108,72 auf 57,47) und das anfangs flüssige Fett eine fast feste Konsistenz annimmt. Dies hat sich mehrfach bestätigt (MILLER, JEGOROW, IWANOW), doch ist die Abnahme der Jodzahl bei verschiedenen Keimlingsspecies ziemlich different. Im ganzen stimmt auch diese Wahrnehmung zu der Annahme, daß die gesättigten Säuren weniger rasch verschwinden als die ungesättigten. Mit Hilfe der Bromierungsmethode kam IWANOW zu dem weiteren Ergebnis, daß die mehrfach ungesättigten Säuren (Linolensäure, Linolsäure) rascher verschwinden als die Säuren mit einer einzigen Doppelbindung (Ölsäure). Die Verseifungszahl des Fettes während der Keimung wurde wiederholt verfolgt, ohne daß sich klare Schlüsse ergeben hätten. Die Menge der flüchtigen Säuren nimmt stark zu.

---

1) M. JEGOROW, Botan. Zentr., *101*, 597 (1905). — 2) N. T. DELEANO, Arch. Sci. Biol. St. Pétersbourg, *15*, 1 (1910). — 3) E. C. MILLER, Ann. of Botan., *24*, 693 (1910); *26*, 890 (1912). — 4) S. IWANOW, Jahrb. wiss. Botan., *50*, 375 (1912). — 5) J. R. GREEN, Ann. of Botan., *4* (1890). GREEN u. JACKSON, Proceed. Roy. Soc., *77*, B, 69 (1905). — 6) Vgl. V. GRAFE u. O. RICHTER, Sitz.ber. Wien. Ak. (Dez. 1911).

§ 2.
Fettspaltende Enzyme (Lipasen) in keimenden Samen.

Wir wissen, daß bei der Keimung von Samen die Fettspaltung ebenso von Enzymen spezifischer Wirkung auf Fette katalysiert wird, wie es von der tierischen Fettverdauung und der Wirkung des Pankreassekretes seit CLAUDE BERNARD (1849) bekannt ist. PELOUZE (1) beobachtete zuerst, daß im Brei aus zerdrückten Ölsamen das Fett rasch bis auf einen geringen Rest in Glycerin und Fettsäuren zerfällt. Nachdem sich noch viel später KRAUCH (2) vergeblich bemüht hatte, Lipasen in Keimlingen aufzufinden, gewann zuerst SIGMUND (3) Anhaltspunkte für die Existenz solcher Enzyme, indem er zeigte, daß mit Hilfe der WITTICHschen Methode aus Keimlingen Extrakte erhalten werden, welche auf emulgiertes Fett spaltend einwirken, und daß auch in Chloroformwasserautolyse diese Wirkung vor sich geht. GREEN (4) wies sodann in keimenden Ricinussamen, LUMIA (5) außerdem in Curcurbita und Cocos Lipase nach. Ricinus, wie auch andere Euphorbiaceensamen sind besonders stark auf Fette wirksam, weswegen die Ricinuslipase durch zahlreiche Forscher, wie CONNSTEIN, HOYER, ARMSTRONG, TAYLOR, FOKIN, JALANDER und andere (6) besonders gründlich untersucht worden ist. Ein sehr aktives Präparat liefert auch keimende Arachis (7), nach FOKIN ebenso Chelidonium. Zahlreiche andere untersuchte Samen lieferten weit schwächer wirksame Fermentextrakte. Man hat die Vermutung gehegt, daß die Lipasen aus verschiedenen Pflanzenarten different sind (8), doch ist dies zahlreicher methodischer Schwierigkeiten wegen nicht leicht zu entscheiden. Schon GREEN beobachtete, daß Erwärmen des Ricinussamenbreies mit verdünnter Säure starke lipolytische Wirkung hervorruft; er deutete dies dahin, daß durch diesen Vorgang ein Zymogen in aktives Ferment übergeht. Bei der eigentlichen Lipolyse soll aber nach GREEN neutrale Reaktion des Gemisches die günstigsten Bedingungen schaffen. Später hat CONNSTEIN auf Grund seiner ausgedehnten experimentellen Erfahrungen mit Ricinusmaterial behauptet, daß eine erhebliche Lipolyse nur nach Ansäuren des Reaktionsgemisches erfolge; unterläßt man dieses, so erfolgt erst nach entsprechender Ansammlung von Fettsäuren nach einigen Tagen sprunghaft eine energische Fettspaltung. Nach JALANDER und TANAKA (9) jedoch scheint es sich doch um Aktivierungsvorgänge zu handeln; denn der erstgenannte Autor berichtet, daß eine Vorbehandlung

---

1) PELOUZE, Arch. Chim. et Phys. (3), *45*, 319 (1855). — 2) KRAUCH, Landw. Versuchsstat., *23*, 103 (1879). — 3) W. SIGMUND, Sitz.ber. Wien. Ak., *99*, I, 407 (Juli 1890); *100*, 328 (1891); *101*, 549 (1892); *119*, I, 284 (1910). — 4) F. R. GREEN, Ann. of Botan., *4* (1890); Proceed. Roy. Soc., *47*, 146; *48*, 370 (1891); *77*, B, 69 (1905). — 5) C. LUMIA, Staz. sper. agr. ital., *31*, 397 (1898). — 6) CONNSTEIN, Ber. Chem. Ges., *35*, 3988 (1902); Ergebn. d. Physiol., *3*, I, 194 (1904); Physiol. Zentr. (1905), p. 556. HOYER, Ber. Chem. Ges., *37*, 1436 (1904); Ztsch. physiol. Chem., *50*, 414 (1907). H. E. ARMSTRONG u. E. ORMEROD, Proceed. Roy. Soc. Lond., *76*, B, 606 (1905); *78*, B, 376 (1906). A. E. TAYLOR, Journ. Biol. Chem, *2*, 87 (1906). S. FOKIN, Chem. Zentr. (1903), *II*, 1451; (1904), *I*, 1365; *II*, 1463, 1617; (1906), *II*, 1463; (1907), *I*, 313. JALANDER, Biochem. Ztsch., *36*, 435 (1911). SOMMERVILLE, Biochem. Journ., *6*, 203 (1912). NICLOUX, Compt. rend., *138*, 1175, 1288 (1904); *139*, 143 (1904); Soc. Biol., *56*, 839 (1904). JACOBY, Abderhaldens biochem. Arb.-meth., *3*, I, 402 (1910). — 7) DUNLAP u. SEYMOUR, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 935 (1905). — 8) DUNLAP u. SEYMOUR, l. c. FOKIN, Chem. Zentr. (1906), *II*, 1463. — 9) JALANDER, l. c. Y. TANAKA, Chem. Zentr. (1910), *II*, 1637. H'-Ionenkonzentration auch H. DAVIDSOHN, Biochem. Ztsch., *49*, 249 (1913).

des Fermentpräparates mit $^n/_{10}$ Essigsäure allein genüge, um selbst in Wasser späterhin eine maximale Enzymwirkung zu erzeugen.

Im Ricinussamen ist nach CONNSTEIN soviel Ferment enthalten, daß einige Gramm entfetteten Samenpulvers genügen, um binnen 4 Tagen bei Zimmertemperatur und Zusatz von 5 g $^n/_{10}$ H_2SO_4 25 g verschiedener Fette völlig zu spalten. Statt entfettetes Samenpulver direkt zu verwenden, gewinnt man den größten Teil der Lipase, wenn man Samenpulver in Wasser aufschwemmt, sodann die gröberen Teilchen durch Zentrifugieren entfernt und die erhaltene feine Emulsion (eventuell noch durch Ausschütteln mit Petroläther vom größten Teile des Fettes befreit) benützt. JALANDER stellte mit Petroläther noch eine enzymreiche Fällung her, die man monatelang als trockenes Pulver ohne Verlust der Wirksamkeit aufbewahren kann. Es macht den Eindruck als ob die Lipase an Fetteilchen adsorbiert wäre. In rein wässeriger Lösung ohne Fettgehalt hat man sie noch nicht erhalten, hingegen geht sie in Äther ebenso, wenn dieser fetthältig ist, wie in fetthältiges Wasser über (**1**). Um ein Endoenzym scheint es sich auch in der Ricinuslipase nicht zu handeln. Will man in den Enzymversuchen eine möglichst starke Wirkung erzielen, so ist es nötig, die Mischung von Zeit zu Zeit zu schütteln. Die Temperatureinflüsse auf Ricinuslipase sind die gewöhnlich bei Enzymen gefundenen (**2**). TAYLOR gibt den VAN 'T HOFFschen Koeffizienten mit 2,6 an. In Fettemulsion ist Lipase gegen Erhitzen relativ resistent. Es scheint das Fett als Schutzkolloid zu dienen, da nach Entfetten die Widerstandsfähigkeit des Fermentes gegen höhere Temperaturen sinkt. Die Säureaktivierung beginnt schon mit sehr kleinen Dosen ($_n/_{2000}$ Essigsäure nach JALANDER); über $^n/_{10}$ Essigsäure schädigt, ebenso ist das Ricinusferment gegen Alkali empfindlich. Hingegen fanden RAFFO und PANDINI (**3**) die Lipase aus Koloquintensamen bei Gegenwart von Alkali am stärksten wirksam. Die Aktivierung von Lipase durch kleine Dosen von Mangansalzen ist bereits längere Zeit bekannt (**4**). FALCK (**5**) fand, daß Mangansulfat selbst die durch Erhitzen inaktivierte Ricinuslipase in einem gewissen Ausmaße wieder aktiv macht; dies wurde dadurch erklärt, daß das Mangan nicht die Lipasereaktion selbst fördert, sondern ähnlich wie die Säuren die Überführung des Zymogens in wirksames Enzym. Die Lipasen wirken nicht auf alle Glycerinester gleich ein, es läßt sich allgemein sagen, daß die Alkylgruppen hierbei weniger entscheidend sind als die Acylgruppen (**6**). Während die tierischen Lipasen aus Magen, Pankreas, Darm usw. besonders die Ester niederer Fettsäuren leicht angreifen, spaltet Ricinuslipase am besten Triolein und andere Ester höherer Fettsäuren. Nach JALANDER wird 1 g Triolein durch 3 mg Enzympräparat in 136 Stunden zu 88,4% gespalten. Tributyrin wird wenig angegriffen (ARMSTRONG). Während frühere Angaben mehrfach dahin gelautet haben, daß die Reaktion der Ricinuslipase mit Triolein als unimolekular der WILHELMYschen Gleichung folge (TAYLOR, FOKIN), stimmen die Ergebnisse neuerer Autoren, wie JALANDER, befriedigend mit der Annahme überein, daß das Verhältnis von Verseifungszahl x und Enzymmenge e sich der SCHÜTZschen Regel entsprechend durch die Gleichung

---

1) Vgl. für Pankreaslipase L. BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *34*, 170 (1911). — **2**) PENNINGTON u. HEPBURN, U. S. Dept. Agr. Washington (1912), Circ. Nr. 103. — **3**) RAFFO u. PANDINI, Giorn. Farm. Chim., *61*, 433 (1912). — **4**) Einflüsse auf die Ricinuslipase: FALK u. NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 735 (1912). R. H. POND, Amer. Journ. Physiol., *19*, 258 (1907); Botan. Gaz., *45*, 232 (1908). BITNIJ-SCHLJACHTO, Biochem. Zentr., *3*, Nr. 33 (1904). — **5**) K. G. FALCK u. HAMLIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 210 (1913). — **6**) KASTLE, Chem. Zentr. (1906), *I*, 1536.

$\frac{x}{\sqrt{e}} = k$ ausdrücken läßt. Da auch für die tierischen Lipasen sich bereits in einer Reihe von Fällen ein analoges Ergebnis herausgestellt hat (1), so dürfte diese Reaktionsformel der Wahrheit am nächsten kommen. Die von Tierlipasen bekannte Reversibilität der Fermentwirkung findet sich ebenso ausgeprägt bei Ricinuslipase, wie eine ganze Reihe von Arbeiten festgestellt hat (Taylor, Bradley, Connstein, Jalander, Welter, Iwanow, Dunlap, Krausz u. a. (2). Die Lipolyse wird durch den Wassergehalt, die Fettsynthese durch die Verarmung des Substrates an Wasser begünstigt. Welter fand bei Palmölfettsäuren und Glycerin bis 35% Glyceride durch Ricinusenzym rückgebildet, bei den Komponenten des Cocosfettes 21%, Mais 22%, Arachis 19%, Ricinus 14%, Olein 26%. Man läßt 100 Teile Fettsäuren, 20 Teile 96%iges Glycerin und 10 Teile Ricinusferment gemischt 2 Tage stehen. Galle und cholsaure Salze, welche sowohl Fettspaltung als Fettbildung durch Pankreaslipase beschleunigen, sind auf Ricinuslipase ohne Wirkung (3). Über fördernde und hemmende Einflüsse auf tierische Lipasen existiert bereits eine reiche Literatur (4). Ricinuslipase, die von Tanaka (5) in einem haltbaren Trockenpräparat untersucht wurde, wird nach diesem Autor durch die Fettsäuren nur wenig beeinflußt, jedoch durch Glycerin gehemmt, während Falk (6) Glycerin und Glucose wirkungslos fand, wogegen Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton ausgesprochen die Hydrolyse von Äthylbutyrat hemmten. Oxydierte trocknende Öle, sowie ranzige Fette sah Tanaka von Lipase weniger angegriffen. Alkalisalze sollen nach Tanaka fördern, und Pekelharing (7) vermutet, daß diese Förderung durch eine beschleunigte Ausscheidung der als Reaktionsprodukte auftretenden Fettsäuren als Seifen zustandekommen könnte. Doch scheinen nach Falk (8) die Verhältnisse nicht so einfach zu liegen, und es kommen möglicherweise koagulierende Einflüsse auf das Enzym ins Spiel. Magnesia, Kalk, Kupfer hemmen nach Tanaka schon in geringen Mengen. Leucin und Asparagin hatten fördernde Wirkung, wogegen Eiweißzusatz ohne Effekt war. Die Beobachtungen von Dakin und von Neuberg (9) haben gezeigt, daß bei den Lipasen auch sterische Differenzen im Substrate eine Rolle spielen können. Wenn inaktiver Mandelsäureäthylester durch Lipase hydrolysiert wird, so wird zuerst vorwiegend die Rechtskomponente gespalten. Die Verfolgung der Lipolyse geschieht meist

---

1) A. Kanitz, Ztsch. physiol. Chem., *46*, 482 (1905). H. Engel, Hofmeisters Beitr., *7*, 77 (1905). Stade, Ebenda, *3*, 311 (1902). — 2) Außer den früheren Zitaten: H. C. Bradley, Journ. Biol. Chem., *8*, 251 (1910). A. Welter, Ztsch. angewandt. Chem., *24*, 385 (1911). S. Iwanow, Beihefte bot. Zentr. *28*, I, 159 (1912). Dunlap u. Gilbert, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1787 (1911). M. Krausz, Ztsch. angewandt. Chem., *24*, 829 (1911) Für tierische Lipasen vgl. A. Hamsik, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 1 (1909); *65*, 232 (1910); *71*, 238 (1911). Loevenhart, Amer. Journ. Physiol., *6*, 331 (1902). Lombroso, Arch. Farm. sper., *14*, 429 (1912). Dilatometr. Verfolgung der Volumzunahme bei Fettsynthese: Galeotti, Ztsch. physik. Chem., *80*, 241 (1912). — 3) Kalaroukoff u. Terroine, Soc. Biol., *63*, 372 (1907). Donath, Hofmeisters Beitr., *10*, 390 (1907). Loevenhart, Journ. Biol. Chem., *2*, 391 (1907). Jansen, Ztsch. physiol. Chem., *69*, 400 (1910). — 4) Vgl. Amberg u. Loevenhart, Journ. Biol. Chem., *4*, 149 (1908); *2*, 397 (1907) mit Peirce; Nicholl, Ebenda, *5*, 453 (1909). Terroine, Biochem. Ztsch., *23*, 404 (1910); Compt. rend., *148*, 1215 (1909). Kastle, Chem. Zentr. (1906), *I*, 1555. Pottevin, Compt. rend., *136*, 767 (1903). Morel u. Terroine, Journ. de Physiol. et de Path. gén., *14*, 58 (1912). — 5) Y. Tanaka, Journ. Coll. Eng. Imp. Univ. Tokyo, *5*, 125 (1912). — 6) K. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 616 (1913). — 7) Pekelharing, Ztsch. physiol. Chem., *81*, 355 (1912). — 8) Falk, l. c., p. 601. — 9) C. Neuberg, Biochem. Ztsch., *1*, 368 (1906). Dakin, Proc. Chem. Soc., *19*, 161 (1903); Journ. of Physiol., *32*, 199 (1905).

auf acidimetrischem Wege durch Titration, doch kann man mit Vorteil nach IZAR (1) die Capillaritätsmessung mit dem TRAUBEschen Stalagmometer anwenden.

Von den anderen Samenlipasen ist weit weniger bekannt. EULER (2) zeigte, daß auch im Preßsaft von Rapskeimlingen lipolytisches Enzym vorhanden ist. Angaben liegen sonst vor, bezüglich der Lipase aus Kolasamen (3), derjenigen aus den Haustorien der Cocossamen [KRUYFF (4)], ferner über Lipase aus Crotonsamen (5), Amygdalus communis dulcis [TONEGUTTI (6)]. Hevea brasiliensis (7), unreifen und reifen Bananenfrüchten (8) u. a. Überall scheint schon im ruhenden Samen reichlich Lipase vorgebildet zu sein, die bei der Keimung nur (durch Säure?) aktiviert wird. Gehalt an Fett und Lipase gehen aber nicht bei allen tierischen und pflanzlichen Organen parallel (9).

§ 3.

Weiteres über Fettspaltung und Fettresorption. Umwandlungsprodukte der Fettsäuren.

Da die allgemeine Verbreitung von Lipasen in keimenden Ölsamen eine unbezweifelte Tatsache ist, so wird man genötigt sein, der Lipolyse für die Resorption und den Transport der Fette aus dem Nährgewebe in die Organe der Keimpflanze eine besonders wichtige Rolle zuzuschreiben. Doch sind manche Punkte hinsichtlich der Fettresorption noch unklar. Vorerst wissen wir noch nicht, wie weit die Umwandlung des Fettes in den Nährgewebszellen an Ort und Stelle geht. Möglich ist es, daß ein völliger Umsatz des Fettes zu Kohlenhydraten in den Endospermzellen selbst stattfindet, und erst der gebildete Zucker weiteren Transport erfährt. VAN TIEGHEM (10) zeigte, daß isolierte Ricinusendosperme ohne Embryo wachsen und ihr Fett selbst resorbieren; dieser Prozeß läßt sich durch Austrocknen hemmen und durch geeignete Bedingungen neuerlich wachrufen. Ferner spricht die lokal stattfindende Fettbildung in reifenden Samen für die Wahrscheinlichkeit eines Gegenprozesses bei der Fettresorption. Endlich läßt sich der Erfolg der Versuche von HANSTEEN und PURIEWITSCH (11) an isolierten Endospermen, die mit künstlichen Absaugevorrichtungen zur Entfernung der Umsatzprodukte versehen waren, und wo bei Stärkeendospermen ohne Mitwirkung des Embryos starke Entleerung der Reservekohlenhydrate stattfand, bei Fettendospermen aber eine Entleerung nicht erreicht werden konnte, kaum anders verstehen als daß der oxydative Fettumsatz in den Nährgewebszellen selbst einsetzt.

Andererseits besteht die Möglichkeit, daß wenigstens in beschränktem Umfange ein Transport des Fettes in fein emulgiertem Zustande, mindestens der Fettsäuren in Emulsoidform, von Zelle zu Zelle stattfindet. Daß man künstlich feinst emulgiertes und gefärbtes Fett

---

1) G. IZAR, Biochem. Ztsch., *40*, 390 (1912). — 2) A. u. H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *51*, 244 (1907). — 3) H. MASTBAUM, Chem. Zentr. (1907), *I*, 978. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Pharm. Weekbl., *46*, 346 (1909). — 4) E. DE KRUYFF, Bull. Dép. Agric. Buitenzorg, *4*; Chem. Zentr. (1908), *I*, 746. — 5) F. SCURTI u. PARROZZANI, Gazz. chim. ital., *37*, I, 476 (1907). — 6) M. TONEGUTTI, Staz. sper. agrar. ital., *43*, 723 (1910). — 7) DUNSTAN, Proc. Chem. Soc., *23*, 168 (1907). — 8) BAILEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1706 (1912). — 9) Vgl. H. C. BRADLEY, Journ. Biol. Chem., *13*, 407 (1913). — 10) VAN TIEGHEM, Compt. rend., *84*, 578 (1877); Ann. Sci. Nat. (6), *4*, 180 (1876). — 11) B. HANSTEEN, Flora (1894), Erg.bd., p. 424. K. PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Botan., *31*, 17 (1897).

zur Aufnahme in das Innere von Zellen bringen kann, haben R. H. SCHMIDT und PFEFFER (1) auf pflanzenphysiologischem Gebiete schon vor längerer Zeit dargetan. Eigene Erfahrungen lehrten mich, daß diese Aufnahme von Fettemulsoiden bei hinreichend oberflächenaktiven Lipoiden sogar zur bleibenden Schädigung von Zellen führen kann. Bereits SCHMIDT hebt die Bedeutung der lipolytisch erzeugten Fettsäuren für die Erzeugung haltbarer feinster Fettemulsoide hervor, da diese zur Bildung von Schutzhüllen um die Fettröpfchen (Seifenhäutchen) Anlaß geben (2). Auf tierphysiologischem Gebiete wurde früher die Bedeutung der Resorption feinstemulgierten Fettes wohl zu hoch eingeschätzt (3). Jedenfalls aber wird der Fettumsatz durch die Emulgierung und Oberflächenvergrößerung sehr erleichtert, und schon die Verseifung muß hierdurch bedeutend gefördert werden.

Das Glycerin verschwindet, wie schon erwähnt, besonders rasch nach der Lipolyse; es ist nur unter abnormen Lebensbedingungen reichlicher nachzuweisen. Ohnedies macht es nur 8—10 % des Fettgewichtes aus. Erwähnt wurde auch, daß nach IWANOW Gründe zur Annahme bestehen, daß die Säuren mit mehreren Doppelbindungen zunächst umgesetzt werden; ihnen nach folgen die einfach ungesättigten Säuren und dann erst die gesättigten Säuren, wie man aus der relativen Vermehrung der letzteren und aus dem raschen Sinken der Hexabromidzahl schließen darf. Vielleicht wird bei künftigen Untersuchungen über den Fettumsatz etwas mehr auf die Parallele mit dem Ranzigwerden von Fetten an der Luft zu sehen sein, und man wird nach niedrigen Fettsäuren und verschiedenen Fettsäurealdehyden zu suchen haben. Zweifellos sind die Umsetzungen der Fettsäuren oxydativer Art, da im anaeroben Leben von Samen nach GODLEWSKI (4) die primären lipolytischen Produkte unverändert verbleiben. Doch werden sich da voraussichtlich Ausnahmen auf anderen Gebieten (anaerobe Bacterien) ergeben, wie auch WEINLAND (5) über einen merkwürdigen Spaltungsvorgang von Fetten unter Bildung von CO_2 und H_2 im Brei aus Calliphorapuppen bei Luftabschluß berichtete. Um eine der bekannten Oxydationen von Fett, mit sukzessiver Abspaltung von CO_2 und Bildung von Oxysäuren, dürfte es sich beim Aufarbeiten des Reservefettes kaum handeln. Nach HANRIOT (6) kann Fett bis 15 % aktiven Sauerstoffes binden, wobei als Oxydationsprodukte unter anderem Essigsäure und Buttersäure auftreten; es entstehen hierbei aber weder Ameisensäure noch Oxalsäure, noch irgend ein Zucker oder ein Kohlenhydrat. Seit SACHS' Untersuchungen über den Keimungsvorgang wissen wir aber, daß Ölsamen ansehnliche Mengen von Traubenzucker, Rohrzucker und Stärke bilden, wenn das Fett aufgezehrt wird. Nach LECLERC DU SABLON (7) enthalten ungekeimte Ricinussamen nur 0,4 % reduzierenden Zucker (als Traubenzucker berechnet), während bei

1) R. H. SCHMIDT, Flora (1891). — 2) Vgl. auch GAD, Dubois Arch. (1878), p. 181. DONNAN, Ztsch. physik. Chem., *31*, 42 (1899). MEUNIER u. MAURY, Chem. Zentr. (1910), *II*, 1416. — 3) Z. B.: MUNK, Zentr. Physiol., *14*, 121 (1900). Andererseits: HOFBAUER, Pflüg. Arch., *81*, 263 (1900); *84*, 619 (1901). PFLÜGER, Ebenda, *80*, 131 (1900); *81*, 375 (1900). FRIEDENTHAL, Zentr. Physiol., *14*, 258 (1900). LEVITES, Ztsch. physiol. Chem., *49*, 273 (1906); *53*, 349 (1907). WHITEHEAD, Amer. Journ. Physiol., *24*, 294 (1909). — 4) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Intramolekul. Atmung von Samen (Krakau 1901), p. 256. CHUDJAKOW, Landw. Jahrb., *23* (1894). — 5) E. WEINLAND, Ztsch. f. Biol., *48*, 87 (1906). — 6) HANRIOT, Compt. rend., *127*, 561 (1898). — 7) LECLERC DU SABLON, Ebenda, *117*, 524 (1893); *119*, 610 (1894); Rev. gén. Bot., *9*, 313 (1897).

der Keimung der Glucosegehalt bis zu 20 % ansteigt. MAZÉ (1) gab an, in der Autolyse von Ricinussamenbrei eine Vermehrung des reduzierenden Zuckers gefunden zu haben; da jedoch in seinen Daten eine entsprechende Fettabnahme nicht klar erwiesen ist, so liegt der Verdacht nahe, daß der Zucker auf enzymatischem Wege aus Reservecellulose oder Stärke hervorgegangen war.

Vierundzwanzigstes Kapitel: **Die Fettbildung in reifenden Samen und Früchten.**

Bezüglich der Vorgänge der Fettbildung in reifenden Ölsamen (die mehrfach studierte Fettbildung im Fruchtfleisch der Olive sei hier im Einschlusse mitbehandelt) sind unsere Kenntnisse gleichfalls noch sehr unbefriedigende. Schon MEYEN und MULDER (2) wußten, daß unreife Ölsamen reichlich Stärke enthalten. Alle folgenden Untersuchungen haben ergeben, daß die Fettsamen im unreifen Zustande in ihrem Nährgewebe anfangs verschiedene Zucker und Kohlenhydrate, jedoch kein Fett enthalten, und daß sodann ein steigender Gehalt an Fett sicherzustellen ist, während sich Zucker und Kohlenhydrate bis auf einen geringen Betrag vermindern. Äußerlich gibt sich dieser Umschwung im Stoffwechsel reifender Ölsamen schon in der Änderung des respiratorischen Koeffizienten zu erkennen. So lange die Ricinussamen noch weich und grün sind, ist der Quotient CO_2/O_2 kleiner als 1, d. h. es wird mehr Sauerstoff verbraucht als CO_2 abgegeben; der Zuckergehalt ist groß, der Fettgehalt ganz gering. Während die Samen fester werden und die Testa sich färbt, wird der respiratorische Quotient größer als 1, d. h. es wird mehr CO_2 abgegeben als O_2 verbraucht. In der völligen Reife des Samens ist CO_2/O_2 wieder < 1 (3). Ganz ähnliche Verhältnisse wurden auch bei der Reifung von Oliven gefunden, die im unreifen Zustande Mannit enthalten.

Nach LECLERC DU SABLON (4) ist die fortschreitende Zuckerverminderung speziell im Glucosegehalt ausgeprägt, welcher bei jungen Samen von Juglans und Amygdalus recht bedeutend ist und während der Reife rasch absinkt. In diesen Fällen zeigen Saccharose und Stärke hingegen eine schwache Zunahme bis zur Reife, was aber ihrer geringen Quantität halber keine Rolle spielt. Als Beispiele der analytischen Befunde seien zuerst die von ROUSILLE (5) bei der Reifung der Oliven ermittelten Zahlen angeführt:

1) MAZÉ, Compt. rend., *130*, 424 (1900); *134*, 309 (1902). O. v. FÜRTH, Hofmeisters Beitr., *4*, 430 (1903). — 2) MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol., *2*, 293 (1838). MULDER, Physiolog. Chemie (1844—1851), p. 269 (wo allerdings irrigerweise ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Fettbildung und Sauerstoffabgabe angenommen wird. — 3) C. GERBER, Compt. rend., *135*, 658, 732 (1897). — 4) LECLERC DU SABLON, Ebenda, *123*, 1084 (1896). Saccharose in Mandeln: VALLÉE, Ebenda, *136*, 114 (1904). Juglans nigra: MC CLENAHAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1093 (1909); *35*, 485 (1913). — 5) A. ROUSILLE, Compt. rend., *86*, 610 (1878).

	Rohfett:	Eiweißgehalt:
Am 30 Juni	1,397%	
„ 30 Juli	5,490	
„ 30. August . . .	29,19	14,619%
„ 30. September . .	62,304	4,189
„ 30. Oktober . . .	67,213	4,411
„ 25. November . .	68,573	4,329

Später haben FUNARO und ZAY (1) mit ähnlichen Ergebnissen die Fettbildung bei der Olivenreifung studiert. Die Beziehungen des Mannits zur Fettbildung bilden aber nach FUNARO noch eine offene Frage. Nach HARTWICH und UHLMANN (2) läßt sich eine nennenswerte Vermehrung des Ölgehaltes der unreifen Olive erst im Juli konstatieren; bis Mitte August enthält die Frucht 5,02% Fett, bis Ende Oktober aber schon 21,33%; von Januar an (Mitte Januar 22,85% Öl) bis zum Februar geht der Ölgehalt etwas zurück.

SCURTI und TOMMASI (3) fanden für zwei Olivensorten von Anfang August bis Anfang November den Fettgehalt von 3,66 resp. 4,62% ansteigend bis 38,12 resp. 37,15%. Bei Ligustrum nahm vom 28. September bis Ende Dezember der Fettgehalt der Samen von 11,23—15,01% zu. In den Untersuchungen von S. IWANOW (4) stellte sich eine deutliche Beziehung zwischen Fettbildung und Glucoseabnahme heraus, während die Saccharose schwach bis zur Samenreife zunahm. Bei Linum und Brassica Napus trat deutlich zutage, wie im ersten Monat der Samenreife das Fett rapid von 5—10% bis 30—45% zunahm, und sich später nur um wenige Prozente vermehrte. In bestimmten Fällen kommt es auch vor, daß sich der Fettgehalt während der Samenreife vermindert und Kohlenhydrate auf Kosten des Fettes entstehen. So ist es nach KORSAKOW (5) bei Agrostemma Githago, wo eine Abnahme des Fettes von 14,99 auf 6,77% beobachtet wurde.

Vieles spricht dafür, daß ein Zuströmen von Zucker zu den Stätten der Fettbildung im Nährgewebe von auswärts erfolgt, und sodann in den Nährgewebszellen lokal die Fettbildung einsetzt. So konnte PFEFFER (6) an unreif der Kapsel entnommenen Samen von Paeonia sicherstellen, wie Fett an Stelle der massenhaft gespeicherten Stärke tritt. Nähere histologische Untersuchungen über die Ablagerung des Reservefettes im Zellplasma stehen aus.

Zur Kenntnis der Fettbildung ist es wichtig, daß der unreife Samen ein Stadium passiert, in welchem er sehr reich an freien Fettsäuren ist [LECLERC DU SABLON, RECHENBERG (7)]. So fand RECHENBERG an freien Säuren in Prozenten der Gesamtfettmenge:

	Unreife Samen	Unr. Samen in off. Schale lieg. gelass.	Halbreife Samen	Vorjähr. vollreife Samen
Brassica Rapa	0,133%	0,074%	0,036%	0,087%
„ Napus	2,137	0,138	0,032	0,87
Camelina sativa	2,070	—	0,324	0,313

---

1) A. FUNARO, Landw. Versuchsstat., *25*, 52 (1880). C. E. ZAY, Staz. sper. agrar. ital., *34*, 1080 (1901). — 2) C. HARTWICH u. UHLMANN, Arch. Pharm., *240*, 471 (1902). — 3) F. SCURTI u. TOMMASI, Ann. Staz. Chim. Agr. sper. Roma (2), *4*, 253 (1910); *5*, 103 (1912); *6*, 29, 39 (1913). — 4) S. IWANOW, Beihefte bot. Zentr., *28*, I, 159 (1912). — 5) M. KORSAKOW, Compt. rend., *155*, 1162 (1912). — 6) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Botan., *8*, 510 (1872); Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *I*, 616 (1897). Auch SPAMPANI, Boll. Soc. Bot. Ital. (1899), p. 139. HARTWICH, l. c. MESNARD, Ann. Sci. Nat. (7), *18* (1894). — 7) v. RECHENBERG, Ber. Chem. Ges., *14*, 2216 (1881).

In den Versuchen von IWANOW sank die Säurezahl bei Raps während des ersten Reifungsmonats von 74,31 bis 13,88, im zweiten Monat bis zur Vollreife auf 9,4. Bei Papaver sank die Säurezahl von 46,19 auf 8,093. Dahingegen war bei Linum nur eine relativ geringe Abnahme der Säurezahl (von 15,4 bis 5,65), am geringsten bei Cannabis (5,81 bis 2,49) zu konstatieren. Man kann daraus schließen, daß zunächst freie Fettsäuren sich bei der Fettbildung in größerem oder geringerem Maße anhäufen, worauf sich deren Esterifizierung zu Glyceriden anschließt. IWANOW (1) hat diesen Prozeß im Brei aus zerriebenen unreifen Ricinussamen direkt verfolgt, und ebenso kamen DUNLAP und GILBERT (2) zu dem Ergebnis, daß fettfreier feinzerteilter Ricinussamen, mit Glycerin und Ölsäure zusammengebracht, Triolein bildet. Zweifellos handelt es sich um eine synthetische Wirkung der Lipase. Man darf also die Glyceridsynthese als aufgeklärt ansehen.

Bezüglich des Auftretens der Fettsäuren finden sich Ansätze zur näheren Aufhellung des Vorganges in den Arbeiten von IWANOW. Von Interesse ist das Verhalten der Jodzahl während der Samenreife. Bei Samen, die, wie Linum, sehr viel ungesättigte Säuren enthalten, kann man deutlich verfolgen, wie die Jodzahl zunimmt (von 120,6 bis 175,3). Da auch die Bromierungsmethode nach HEHNER-MITCHELL zeigt, daß die Ausbeute an Hexabromid am stärksten zunimmt, sodann die Ausbeute an Tetrabromid, so darf man schließen, daß besonders die Linolensäure an dem Wachsen der Jodzahl beteiligt ist. In anderen Fällen (Brassica, Cannabis, Papaver) sind die Schwankungen der Jodzahl nur gering, während die Menge der freien Säuren beträchtlich wird; letztere können in ihrer Hauptmasse demnach nur aus gesättigten Säuren bestehen. IWANOW schließt aus seinen Ergebnissen, daß die gesättigten Fettsäuren zuerst auftreten, und aus ihnen die ungesättigten hervorgehen. Diese zuerst auftretenden gesättigten Säuren müssen auch zum größten Teil bereits aus höheren nicht flüchtigen Säuren bestehen, da die REICHERT-MEISSLsche Zahl zu Beginn der Fettbildung nicht größer ist.

Woher nun die erstgebildeten Fettsäuren kommen, ist bisher nicht aufgehellt. Da auch in IWANOWS Analysen der Glucoseverbrauch bei der Fettbildung stark hervortritt, so räumt dieser Autor wie die früheren Forscher, der Glucose die erste Stelle unter den Fettbildungsmaterialien ein. Auch in der Tierphysiologie ist reichliche Fettbildung durch Kohlenhydratzufuhr mehrfach sichergestellt (3). Der Mechanismus dieses Vorganges ist jedoch noch völlig kontrovers. Für die Entstehung der Säuren mit C_{12} und C_{18}, die ja so häufig als Fett-Hauptbestandteile auftreten, hat die Idee von E. FISCHER (4), wonach sie sich aus 2—3 Glucosemolekeln kombinieren, viel bestechendes. Weniger leicht kann die Physiologie der Meinung FISCHERS folgen, wenn er die Palmitinsäure aus 1 Hexose- und 2 Pentosenmolekeln entstehen läßt, da man bisher über eine Rolle von Pentosen im aufbauenden Stoffwechsel nichts in Erfahrung gebracht hat. In neuerer Zeit hat eine andere Theorie des Überganges von Glucose zu Fett Aufmerksamkeit erregt, welche auf die Bedeutung

---

1) S. IWANOW, Ber. Botan. Ges., *29*, 595 (1911). — 2) F. L. DUNLAP u. GILBERT, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1787 (1911). — 3) LEHMANN u. VOIT, Ztsch. f. Biol., *42*, 619 (1901). J. B. LEATHES, Ergebn. d. Physiol., *8*, 356 (1909). — 4) E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *23*, 2138. Untersuch. üb. Kohlenhydr. u. Fermente (1909).

des Acetaldehyds als Intermediärprodukt hingewiesen hat. MAGNUS-LEVY (1) hatte zur Erklärung der Bildung von Buttersäure, Capronsäure und Essigsäure bei der Leberautolyse angenommen, daß zunächst aus Zucker Milchsäure und aus dieser CO_2, H_2 und $CH_3 \cdot COH$ entstehen. So könnten $9 C_3H_6O_3 \rightarrow 9 C_2H_4O + 9 H_2 + 9 CO_2$ geben und $9 C_2H_4O + 7 H_2$ Stearinsäure und $7 H_2O$ liefern. Auch BUCHNER und MEISENHEIMER, NENCKI, RAPER und EULER (2) haben an ähnliche Vorstellungen angeknüpft. Der letztgenannte Forscher denkt sich den Übergang Glucose über Glycerinaldehyd — Milchsäure — Acetaldehyd, Kondensation von 2 Mol. Acetaldehyd über Aldol zum dem Aldehyd der Sorbinsäure: $CH_3 — CH = CH — CH = CH — COH$, Oxydation zu Sorbinsäure, die zu Capronsäure reduziert wird. Kondensation von 3 Mol. Sorbinaldehyd müßte analog zu Ölsäure bei unvollständiger Reduktion und zu Stearinsäure bei vollständiger Reduktion führen. EULER macht darauf aufmerksam, daß derartige Vorstellungen sowohl die gerade Kohlenstoffzahl, als auch die normale Kohlenstoffkette der gewöhnlich vorkommenden Fettsäuren ohne weiteres verständlich machen. Die erwähnte Theorie hat physiologisch das für sich, daß sie an Prozesse anknüpft, welche mit der Alkoholgärung und Glucolyse verwandt sind. IDA SMEDLEY (3) hat ferner darauf hingewiesen, daß die Kondensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure in alkalischer Lösung zu α-Ketosäuren Ausblicke auf das Problem der Fettbildung ermöglicht. Die Ketosäuren müßten bei der Oxydation unter CO_2-Abspaltung β-Oxysäuren und ungesättigte Säuren ergeben, z. B.:

$$CH_3 \cdot COH + CH_3 \cdot CO \cdot COOH = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH + O = CO_2 + CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH — H_2O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

Die Glycerinbildung aus Glycerinaldehyd in der überlebenden Leber wurde bereits von EMBDEN (4) experimentell nachgewiesen.

Bildung höherer Fettsäuren aus Eiweiß ist wohl von tierchemischen Prozessen bekannt [Brei von Schmeißfliegenlarven, WEINLAND (5)], jedoch nicht aus dem Pflanzenkörper. Die Bedeutung der relativ großen Proteinmengen in Ölsamen ist zurzeit gänzlich unklar.

Vielleicht wird man zum Verständnis der Fettbildung aus Kohlenhydraten die Bildung von Buttersäure, Capronsäure, Glycerin bei Bacterien auf Glucosenährboden künftighin noch heranzuziehen haben. Selbst Palmitinsäurebildung ist von EMMERLING (6) bei Bac. butylicus beobachtet worden. Durch einige Forscher wurden noch ganz andere Stoffe mit der Fettsynthese in Beziehung gebracht, so für die Fettbildung bei Juglans nigra das Tannin [MC CLENAHAN (7)], und für die Entstehung des Olivenfettes durch SCURTI und TOMMASI (l. c.) wenigstens partiell die in den Blättern gebildete Wachsalkohole, wie das Oleanol bei Olea europaea, das Ligustrol bei Ligustrum und das Phillyreol bei Phillyrea media.

---

1) A. MAGNUS-LEVY, Arch. Anat. u. Phys., Phys. Abt. (1902), p. 365. — 2) BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. Chem. Ges., *43*, 1773 (1910). NENCKI, Ebenda, *10*, 1033 (1877). H. ST. RAPER, Proc. Chem. Soc., *23*, 235 (1907); Journ. of Physiol., *32*, 216 (1906). H. EULER, Pflanzenchemie, *II*, 212 (1909). — 3) IDA SMEDLEY, Zentr. Physiol., *26*, 915 (1912); Journ. of Physiol. (Dec. 1912). — 4) G. EMBDEN, SCHMITZ u. BALDES, Biochem. Ztsch., *45*, 174 (1912). — 5) WEINLAND, Ztsch. f. Biol., *51*, 197 (1908). Vgl. auch H. SCHÜTZE, Arch. Hyg., *76*, 116 (1913). — 6) EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *30*, 451 (1897). — 7) MC CLENAHAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1093 (1909).

Fünfundzwanzigstes Kapitel: **Reservefett in Achsenorganen und Laubblättern.**

§ 1.

Fett als Reservestoff von unterirdischen Stämmen, Zwiebeln, Knollen und Wurzeln.

In unterirdischen Speicherorganen kommen größere Mengen von Reservefett nur in relativ seltenen Fällen vor, fast immer finden sich hier ausschließlich Kohlenhydrate als stickstoffreies Reservematerial. Erhebliche Mengen Fett führen die Wurzelknollen einiger Cyperaceen [Cyperus esculentus 27—28 %(1); Kyllinga monocephala(2)]. NÄGELI (3) gibt auf Grund mikroskopischer Untersuchung von Bupleurum stellatum L. ziemlich viel Fett, von Parnassia und Androsaemum viel Fett in den Rhizomen an. Kleine Mengen Fett dürften sich aber wohl überall finden.

In den nachfolgenden Literaturangaben beziehen sich die Zahlen für Rohfett und Kohlenhydrate auf Prozente der Trockensubstanz.

	Wassergehalt Proz.	Rohfett Proz.	Kohlenhydrate Proz.	
Polystichum Filix mas	—	6	—	LUCK, zit. in FLÜCKIGER, Pharm. (3. Aufl.), p. 316.
Cyperus esculentus	—	28,06	43,07	R. Y. LUNA l. c.
Colocasia antiquorum	81,71	1,03	80,77	KELLNER, Jahresber. Agr. chem. (1884), p. 409.
Alocasia indica	—	0,89	—	PECKOLT, Just Jahresber. (1893), *II*, 472.
Alocasia macrorrhiza	—	1,01	—	PECKOLT, Just Jahresber. (1893), *II*, 472.
Xanthosoma violaceum	—	1,24	—	PECKOLT, Just Jahresber. (1893), *II*, 472.
Xanthosoma sagittifolium	—	1,60	—	PECKOLT, Just Jahresber. (1893), *II*, 472.
Conophallus Konjaku	91,76	0,98	75,16	KELLNER, Versuchsstat., *30*, 42.
Erythronium Dens canis	—	0,135	—	DRAGGENDORFF, Arch. Pharm. *213*, 7 (1878).
Lilium tigrinum, Zwiebel	71,46	0,83	75,69	KELLNER l. c. (1884).
Allium Cepa, Zwiebel	88,55	2,08	76,54	Jahresber. Agr.-chem. (1887), p. 421.
Iris germanica, Rhiz.	—	9,62	57,04	PASSERINI, Jahresber. Agr.-chem. (1892), p. 178.
Dioscorea japonica	80,74	0,84	22,13	KELLNER l. c.
Dioscoreaknollen	—	0,158 bis 0,3	—	J. M. MAISCH, Just (1893), p. 464.
Dioscoreaknollen, Brasilien	—	0,02 bis 1,18	—	PECKOLT, Just (1885), *I*, 77.

---

1) R. Y. LUNA, Lieb. Ann., *78*, 370 (1851). C. HELL u. TWERDOMEDOFF, Ber. Chem. Ges., *22*, 1742 (1889). — 2) WAHLENBERG in TREVIRANUS, Physiologie, *2*, 47 (1838). — 3) NÄGELI, Stärkekörner (1858), p. 559, 563, 567.

	Wassergehalt Proz.	Rohfett Proz.	Kohlenhydrate Proz.	
Curcuma sp., Rhizom	8,07—9,08	7,51—8,84	—	LEACH, Chem. Zentr. (1904), *II*, 1621.
Nelumbo nucifera	85,84	1,44	78,79	KELLNER l. c.
Beta vulgaris	91,76	1,82	56,76	Jahr.ber. Agr.chem. (1887) l. c.
Zuckerrübe	86,97	0,61	69,74	Jahr.ber. Agr.chem. (1887) l. c.
Manihot Aipi, geschälte Knollen	61,30	0,17	30,98	EWELL u. WILEY, Jahresber. Agr.chem. (1894), p. 213.
Joannesia princeps Vell., Wurzelknolle	55,83	0,2	—	TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges. *15*, 183 (1905).
Polygala Senega L. Wurzel	—	4,55	—	A. SCHROEDER, Arch. Phar., *243*, 628 (1905).
Daucus carota, Wurzel	87,76	3,82	65,28	Jahresber. (1887) l. c.
Peucedanum Canbyi, Wurzelknollen	—	2,12	27,68	TRIMBLE, Just (1890), *I*, 91.
Cicuta maculata L.	—	0,54	—	BLACKSMANN, Just (1893), *II*. 454.
Ipomoea Batatas	75,01	1,16	81,27	KELLNER l. c.
Solanum tuberosum	75,90	0,46	83,05	Jahresber. (1887), l. c.
Stachys tuberifera	78,83	0,18	16,57	PLANTA, Versuchsstat., *35*, 478 (1888).
Dipteracanthus tomentosus	—	0,123	—	TH. PECKOLT, Ber. Pharm. Ges. *22*, 388 (1912).
Bignonia exoleta Vell.,				
Wurzelrinde	—	0,2	—	Th. PECKOLT, Ber. pharm. Ges. *22*, 24 (1912).
Knollen	80,58	0,302	—	
Stemnolobium stans D. Don,				
Wurzelrinde	57,5	0,205	—	
Zeyhera montana Mart., Rhizom	46,66	0,6	—	
Jacaranda racemosa Cham., Wurzelrinde	13,0	0,253	—	
Cichorium Intybus	77,3	0,20	17,30	A. MAYER, Jahresber. Agr.-chem. (1883), p. 352.
Arctium Lappa	73,68	0,82	69,13	KELLNER l. c.

Dem Werke von KÖNIG seien noch nachstehende Daten entnommen; der Fettgehalt ist hier in Prozenten der Frischsubstanz ausgedrückt; die Zahlen sind Mittelwerte.

	Wassergehalt	Fettgehalt
Solanum tuberosum	74,98%	0,09—0,19%
Helianthus tuberos.	79,24	0,14
Brassica Napus escul.	87,80	0,21
,, Rapa	90,78	0,22
Beta vulgaris,	87,50	0,14
Zuckerrübe	82,25	0,12
Jatropha Manihot	67,65	0,40
Rhaphanus sativ.	93,34	0,15
Cochlearia Armorac.	76,72	0,35

	Wassergehalt	Fettgehalt
Allium Cepa	85,99%	0,10 %
„ Porrum	87,62	0,29
„ sativum	64,66	0,06
Chaerophyllum bulbos.	65,34	0,32
„ Prescottii	76,00	0,60
Daucus Carota	86,79	0,30
Pastinaca sativa	82,05	0,55
Apios tuberosa	57,60	0,80
Boussingaultia baselloid.	85,10	0,27
Sagittaria sagittifol.	66,86	0,55
Scorzonera hispanic.	80,39	0,50
Apium graveolens	84.09	0,39

Eine kleine Reihe von Analysen hat sich mit der Feststellung der Fettsäuren im Reservefett unterirdischer Speicherorgane befaßt.

Nephrodium Filix mas, Rhizom, enthält nach KATZ (**1**) Olein, Palmitin, Cerotin und Spuren von Buttersäure. LUCKs „Filixolinsäure“ ist nur Ölsäure.

Nephrodium spinulosum enthält im Rhizomfett nach FARUP (**2**) Triolein, 4% Linolein, wahrscheinlich auch Isolinolensäure und geringe Mengen fester Fettsäuren.

Das Öl aus Cyperusknollen besteht nach HELL und TWERDOMEDOFF l. c. hauptsächlich aus Olein, Myristin, Palmitin und Stearin.

Trimyristin findet sich auch im Irisrhizom [FLÜCKIGER (**3**)]. Das Rhizom von Iris versicolor L. enthält nach POWER und SALWAY (**4**) Laurin, Stearin, Palmitin, wenig Olein und Cerotin.

Die Wurzel von Paeonia Moutan führt nach MARTIN (**5**) Caprinsäure.

In der Wurzel von Lasiosiphon Meissnerianus fand ROGERSON (**6**) Palmitin und Olein.

Oenanthe crocata enthält nach TUTIN (**7**) Palmitin und Linolein. Für die Archangelicawurzel ist von R. MÜLLER (**8**) Oxymyristinsäure angegeben.

In der Wurzel von Scopolia carniolica fanden DUNSTAN und CHASTON (**9**) Arachinsäure. Withania somnifera führt in der Wurzel nach POWER und SALWAY (**10**) Cerotinsäure, Palmitin, Stearin, Olein, Linolein und höhere Alkohole. Im Fett von Kartoffelknollen konstatierte EICHHORN (**11**) freie Fettsäuren.

Das Fett von Bryonia dioica-Wurzel enthält nach POWER und MOORE (**12**) Olein, Linolein, Palmitin, Stearin.

In dem Fett aus der Wurzel von Polygàla Senega fand SCHROEDER (**13**) Valeriansäure, Essigsäure, 7,93% Palmitinsäure, 79,29% Ölsäure. Aus dem Fett der Taraxacumwurzel wurden Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Melissinsäure und Cerotinsäure isoliert (**14**), aus der Wurzel von Caulo-

---

1) J. KATZ, Arch. Pharm., *236*, 665 (1898). — **2**) P. FARUP, Ebenda, *242*, 17 (1904). — **3**) FLÜCKIGER, Ebenda, *208*, 481 (1876). — **4**) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Amer. Journ. Pharm., *83*, 1 (1911). — **5**) G. MARTIN, Arch. Pharm., *213*, 335 (1878). — **6**) H. ROGERSON, Amer. Journ. Pharm., *83*, 49 (1911). — **7**) FR. TUTIN, Pharm. Journ. (4), *33*, 296. — **8**) R. MÜLLER, Diss. (Breslau 1880). — **9**) W. R. DUNSTAN u. CHASTON, Pharm. Journ. (1889), p. 461. — **10**) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc. Lond., *99*, 490 (1911). — **11**) H. EICHHORN, Pogg. Ann., *87*, 227 (1852). — **12**) POWER u. CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc. Lond., *99*, 937 (1911). — **13**) A. SCHROEDER, Arch. Pharm., *243*, 628 (1905). — **14**) F. B. POWER u. H. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *101*, 2411 (1912).

phyllum thalictroides Olein, Linolein, Palmitin, Stearin, Cerotin(1), aus der Wurzel von Phaseolus multiflorus Olein und Linolein (2).

Im ganzen scheinen die Verhältnisse dem Samenfett analog zu liegen. Über Fettbildung und Fettresorption bei unterirdischen Speicherorganen sind Untersuchungen bisher nicht angestellt worden.

§ 2.
Fett als Reservestoff von Stamm und Zweigen bei Holzgewächsen.

Bis in die neuere Zeit herrschte die Annahme, daß im oberirdischen Stamme von Holzpflanzen nur Kohlenhydrate als stickstoffreiche Reservestoffe vorkommen, woselbst sie im Herbst abgelagert werden, den Winter über ruhen und im Frühling auszuwandern beginnen. Russow (3) hat 1882 zuerst gezeigt, daß in den meisten Holzpflanzen während der Winterruhe eine mehr oder weniger reichliche Bildung von Fett auf Kosten des Vorrates an Kohlenhydraten (Stärke) erfolgt. Vom September bis Dezember nimmt bei den Holzgewächsen Nord- und Mitteleuropas die Stärke ganz allmählich ab, während sich Fett ablagert. Fett ist daher auch für die Stämme der Holzpflanzen als typischer Reservestoff anzunehmen. Baranetzky und Grebnitzky (4) bestätigten die Richtigkeit jener Befunde vollkommen, und es hat sodann A. Fischer (5) diese merkwürdige Stoffwechselerscheinung einer ausführlichen Untersuchung gewürdigt. Nach Baranetzky sind 9—10 % der Trockensubstanz an Fett in Tiliazweigen während der Winterruhe vorhanden. Truman (6) gab für die Stamm- und Wurzelrinde von Juglans cinerea sogar 50 % fettes Öl an. Es fehlt auch nicht an Angaben über das Vorkommen von Fett in Stammorganen tropischer Pflanzen, z. B. Zuckerrohr (7). Für Farnstengel hat Rostowzew Fett als Reservestoff nachgewiesen (8). Auch wurde neuerdings das Fett verschiedener Objekte chemisch untersucht. Das Fett aus Rinde, Splint und Kernholz der Eiche besteht nach Metzger (9) aus Olein, Palmitin und Stearin. F. Grüttner (10) fand im Rindenfett von Hamamelis virginica L. Olein und Palmitin als Hauptbestandteile. Im unangenehm ranzig riechenden Holze von Goupia tomentosa fanden Dunstan und Henry (11) Ameisensäure, Isovaleriansäure, n-Capronsäure und Laurinsäure.

Die Rinde von Rhamnus Purshiana enthält nach Jowett (12) 2 % Fett, bestehend aus den Glyceriden der Arachin- und Myristinsäure sowie aus freier Arachinsäure; jene von Evonymus atropurpurea nach Rogerson (13) führt Olein, Linolein, Palmitin und Cerotin; jene von Erythrophloeum guineense nach Power und Salway (14) Cerotin, Palmitin, Stearin, Olein und Linolein.

---

1) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc., *103*, 191. — 2) Power u. Salway, Pharm. Journ. (4), *36*, 550 (1913). — 3) E. Russow, Dorpat. Naturf. Ges., *6*, 492 (1882). — 4) Baranetzky, Botan. Zentr., *18*, 157 (1884). Über Tiliafett ferner F. G. Wiechmann, Amer. Chem. Journ., *17* (1895). — 5) Alfred Fischer, Jahrb. wiss. Botan., *22*, 73 (1890). — 6) E. D. Truman, Just Jahresber. (1894), *II*, 401. — 7) F. Szymanski, W. Lenders u. W. Krüger, Botan. Zentr., *67*, 196 (1896). Festes Fett und Lecithin. — 8) Rostowzew, Just Jahresber. (1894), *I* 179 (Ophioglossum). — 9) P. Metzger, Diss. (München 1896). — 10) F. Grüttner, Arch. Pharm., *236*, I (1898). — 11) W. R. Dunstan u. T. A. Henry, Just Jahresber. (1898), *II*, 16. — 12) H. A. D. Jowett, Chem. Zentr. (1905), *I*, 388. — 13) H. Rogerson Journ. Chem. Soc., *101*, 1040 (1912). — 14) F. B. Power u. Salway, Amer Journ. Pharm., *84*, 337 (1912).

FISCHER fand, daß bei manchen Bäumen die Stärke während der Winterruhe gänzlich schwindet und an deren Stelle massenhaft Fett auftritt, während bei anderen Baumarten nur relativ geringe Stärkeabnahme und Fettbildung zu konstatieren ist. Die ersteren („Fettbäume" FISCHERS, z. B. Tilia, Betula, Pinus silvestris) sind in der Regel weichholzig, im Gegensatze zu den oft hartholzigen „Stärkebäumen", wie Quercus, Corylus, Ulmus, Platanus, Pirus, Fraxinus und andere. Übergangsglieder zwischen beiden Typen sind die meisten Coniferen und Evonymus europaea.

Die Umwandlung der Stärke beginnt nach FISCHER Ende Oktober und Anfang November, dauert ungefähr 4 Wochen und ist (in Mitteleuropa spätestens Mitte Dezember vollendet. Das Fett bleibt drei Wintermonate hindurch (bis Ende Februar) liegen. Ende Februar beginnt die Regeneration der Stärke, an welche sich im Frühling der Transport der saccharifizierten Kohlenhydrate anschließt. Die Fettbildung beginnt zuerst in den chlorophyllhaltigen jungen Rindenteilen. Im Holze schreitet sie nach FISCHER von der Markgrenze zentrifugal nach dem jüngeren Holze zu fort. Die Ersetzung der Stärke durch Fett läuft lokal in den Zellen des Speicherparenchyms von Rinde und Holz ab, und ist mit keiner Translozierung von Reservematerial aus Zelle zu Zelle verbunden. Ein ganz geringer Rest von Stärke scheint meist, auch bei sehr reichlicher Fettbildung, in den Zellen zurückzubleiben. Kurz nach FISCHER beobachtete auch SUROŽ (1) die Erscheinung mit ganz ähnlichen Ergebnissen. Nach diesem Autor scheinen zur Zeit der Fettbildung die Stärkekörner in winzige Körnchen zu zerfallen, zwischen welchen allmählich Fettropfen verschiedener Größe auftreten. Bei Betula und Prunus soll hingegen die Stärke in sehr große kleisterähnliche Tropfen von unregelmäßiger Form übergehen, welche schließlich keine Jodreaktion mehr geben und sich mit Osmiumsäure intensiv schwärzen. Bei Betula werden sie alsbald durch kugelige Öltropfen ersetzt, während sie bei Prunus den Winter unverändert überdauern und nur vorübergehend eine geringe Zahl kleiner Öltröpfchen formieren.

Die mikroskopischen Befunde bedürfen wohl noch genauerer Kontrolle. Die Umwandlung in Fett beginnt in den älteren Zweigen und setzt sich auf die jüngeren fort. Nach SUROŽ beginnt der Prozeß in Rußland bei allen untersuchten Bäumen fast gleichzeitig im September und hat mit Erreichung des Fettmaximums im November sein Ende erreicht. Dann aber soll eine Fetteinwanderung aus den jüngeren Zweigen in die älteren Stammteile erfolgen, welche bis zu völligem Verschwinden des Fettes in den dünnen Zweigen führt. FISCHER beobachtete eine solche Translokation nicht.

Diese Fettbildungsvorgänge sind der Fettbildung in reifenden Samen ganz analog und mit der letzteren wenigstens physiologisch, wenn nicht auch chemisch, identisch. Ob die Ansicht berechtigt ist, daß die winterliche Fetteinlagerung bei Holzpflanzen eine Art Kälteschutz darstellt (2), ist mir sehr zweifelhaft.

Die Rückverwandlung des Fettes in Kohlenhydrate (Fettresorption) beginnt in unseren Breiten nach FISCHER durchschnittlich Anfang März, also zu einer Zeit, wo wenigstens in den Mittagsstunden im Sonnenschein bereits höhere Temperaturen geboten sind. Schon RUSSOW konnte zeigen, daß man bereits im Januar oder Februar bei abgeschnittenen

---

1) SUROŽ, Beihefte bot. Zentr. (1891), p. 342. — 2) A. FISCHER, l. c. LIDFORSS, Botan. Zentr., *68*, 43 (1896); VANDEVELDE, Chem. Zentr. (1898), *I*, 466.

stärkefreien Zweigen verschiedener Baumarten durch Einstellen in Wasser bei 17° im Laboratorium binnen 24 Stunden reichliche Stärkebildung in den Rindenparenchymzellen hervorrufen kann. Im Kalthause bei 1—5° dauert die Stärkeregeneration hingegen einige Tage. Man kann selbst durch Wiederabkühlen in Rindenstücken eine neue Rückverwandlung der Stärke in Fett, allerdings sehr langsam, erzielen. FISCHER sah die genannten Veränderungen sogar an dickeren mikroskopischen Schnitten beim Aufbewahren in der feuchten Kammer auftreten. Allenthalben scheint es sich um einen in der Zelle lokalisiert auftretenden Vorgang zu handeln, und die Stärke erscheint dort wieder, wo sie im Spätherbste in Fett übergegangen war. In der Rinde und an der Markgrenze beginnt die Fettresorption gleichzeitig, und sie schreitet im Holze zentrifugal gegen das Cambium hin fort. Nach SUROŽ setzt der Prozeß in den allerjüngsten Trieben ein und pflanzt sich auf die älteren Zweige fort. JONESCU (**1**) hat aber im Holze von Fagus silvatica noch in der zweiten Hälfte des Mai viel Fett konstatieren können, nachdem in den beiden Vormonaten daselbst nur Stärke in reichlicher Menge gefunden worden war. Dabei gehört die Buche zu den typischen „Stärkebäumen" im Sinne FISCHERS, d. h. sie bildet während des Winters nur relativ wenig Fett aus. Dieses Verhalten bleibt noch aufzuklären.

Da NIKLEWSKI (**2**) später auf analytischem Wege die mikrochemischen Befunde A. FISCHERS vollkommen bestätigen konnte, ist an der winterlichen Fettanhäufung in vielen Bäumen nicht zu zweifeln. Doch wird dies nicht immer im gleichen quantitativen Ausmaße zu erwarten sein, wie man aus den Angaben von FABRICIUS (**3**), VANDEVELDE und Befunden von BERTHOLD (**4**) schließen darf. Als bloße Reaktion auf Temperaturerniedrigung darf man die winterliche Fettbildung nicht auffassen, sondern es spielen periodische Verhältnisse des Organismus hier eine große Rolle [NIKLEWSKI, WEBER (**5**)].

Für die Knospen der Holzgewäches dürfte nach FISCHER ebenfalls winterliche Fettbildung anzunehmen sein, so daß sich auch diese Organe den übrigen Reservestoffbehältern in ihrem Verhalten anschließen. Für unterirdische Speicherorgane allein stehen einschlägige Beobachtungen völlig aus, und es ist ungewiß, ob auch da Fettbildungsvorgänge in der Winterruhe vorkommen können.

§ 3.

Auftreten von Fett bei Laubblättern.

In ähnlicher Weise wie in den Achsenorganen zu Beginn der Winterruhe Fett aus Kohlenhydraten formiert wird, kommt auch in den wintergrünen Laubblättern nach mehrfachen Feststellungen eine Fettbildung bis zu einem gewissen Grade zustande, so daß auch für Laubblätter das Vorkommen von Reservefett sichergestellt ist. Die Untersuchungen von MER, SCHULZ, LIDFORSS, MIYAKE, CZAPEK (**6**) haben

1) JONESCU, Ber. Botan. Ges., *12*, 134 (1894). — **2**) B. NIKLEWSKI, Beihefte bot. Zentr., *19*, I, 68 (1905). — **3**) L. FABRICIUS, Naturwiss. Ztsch. Land- u. Forstwiss., *3*, 137 (1905). — **4**) BERTHOLD, Untersuch. z. pflanzl. Organis., *II*, 1. Hälfte, p. 122 (1904) und private Mitteilungen. — **5**) F. WEBER, Sitz.ber. Wien. Ak., *118*, I, 967 (Juli 1909). Anatomisches über Fettröpfchen u. Stärke in Hoftüpfeln: G. LAKON, Ber. Botan. Ges., *29*, 175 (1911). — **6**) E. MER, Bull. Soc. Bot. France, *23*, 231 (1876). E. SCHULZ, Flora (1898), 223, 248. B. LIDFORSS, Botan. Zentr., *68*, 33 (1896). K. MIYAKE, Bot. Mag. Tokyo, *14*, Nr. 158 (1900); Botan. Gaz., *33*, 321 (1902). F. CZAPEK, Ber. Botan. Ges., *19*, 120 (1901).

übereinstimmend ergeben, daß (in unseren Breiten Ende Oktober) mit Eintritt der Winterruhe die Stärke der immergrünen Blätter zu schwinden pflegt und Fettropfen in den Blattparenchymzellen auftreten.

Nach BADALLA (1) tritt im oberitalienischen Winterklima der Stärkeverlust in den Schließzellen nicht mehr bei allen Arten auf. In Laubblättern ist aber niemals die Umwandlung der Kohlenhydrate so reichlich zu beobachten wie im Stamm, und das Endprodukt der Stärkelösung ist meist Zucker. Es wird noch näher darzulegen sein, daß dieser als Kältewirkung zu betrachtende Vorgang im wesentlichen darauf hinausgeht, daß das Zellplasma die Fähigkeit gewonnen hat, Zucker in erhöhtem Maße zu speichern („Erhöhung der Zuckerkonzentrationsstimmung"). Warum jedoch die Fettbildung auf Kosten des Zuckers eintritt, ist noch nicht aufklärt. Von einschlägigem Interesse ist auch der Umstand, daß wintergrüne Blätter, wie BONNIER und MANGIN (2) fanden, in der Dunkelheit zur Winterszeit weniger CO_2 ausatmen, als sie O_2 aufnehmen. Der respiratorische Koeffizient $\frac{CO_2}{O_2}$ wird dadurch während des Winters kleiner als 1 und man kann die Atmung der Blätter im Winter mit der Atmung keimender Fettsamen analogisieren.

Ob es Laubblätter gibt, welche bei normaler Außentemperatur Fett als normalen Reservestoff bilden, ist nicht bekannt. Einzelne Beobachtungen wären wohl in dieser Richtung weiter zu verfolgen (3). Fettes Öl ist in manchen Haaren (besonders den Perlhaaren der Ampelideen) reichlich vorhanden (4).

Nach einer Angabe von PECKOLT (5) enthalten die Blätter von Dipteracanthus tomentosus 0,25 % Fett. POWER und BROWNING (6) isolierten aus dem Kraut von Euphorbia pilulifera Olein, Linolein, Palmitin und Melissinsäure; HEYL und HEPNER (7) gewannen aus den Blättern von Zygadenus intermedius Stearin, Palmitin, Linolein, Olein, Isolinolenin und Cerotinsäure. Jedenfalls hat man dabei die Wachsüberzüge mit analysiert. Angaben über Reinfettbestimmungen an Blättern liegen bisher sonst nicht vor.

Die Frage, ob Chloroplasten Fett statt Stärke als Speicherungsprodukt führen können, wurde bereits an anderer Stelle behandelt.

---

1) L. BADALLA, Annali di Botan., *8*, 549 (1910). — 2) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., *100*, 1992 (1885). — 3) Z. B.: L. RADLKOFER, Sitz.ber. München. Ak., *20*, 105 (1890), wo angegeben wird, daß die Blätter von Cordiaceen, Combretaceen, Cinchoneen im Parenchym krystallinisches Fett in keulenartigen, optisch doppeltbrechenden Massen führen. Hingegen betreffen die Vorkommnisse, welche N. A. MONTEVERDE (Just Jahresber. [1888], *I*, 673) beschreibt, wohl andere Stoffe als Fettsäureglyceride. Vgl. auch die Beobachtungen von RYWOSCH, Ber. Botan. Ges., *15*, 195 (1897). — 4) J. HOLMGREN, Botan. Zentr., *117*, 482 (1911). — 5) TH. PECKOLT, Ber. Pharm. Ges., *22*, 388 (1912). — 6) POWER u. BROWNING jun., Pharm. Journ. (4), *36*, 506 (1913). — 7) F. W. HEYL u. HEPNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 808 (1913).

Sechsundzwanzigstes Kapitel: **Fett als Reservestoff bei Thallophyten, Moosen, Farnen, Pollenkörnern.**

§ 1.
Fett bei Bacterien.

Fettropfen sind in Bacterienzellen häufig zu beobachtende Inhaltskörper. In einzelnen Fällen gelingt es, wie A. MEYER (**1**) für die bei Bac. tumescens kurz vor der Sporenbildung auftretenden Tröpfchen im Zellinhalte und für andere Vorkommnisse zeigen konnte, deren Fettnatur direkt chemisch nachzuweisen. Es führen aber nicht alle Bacterien Fett als Reservestoff. MEYER (**2**) wies das Fett durch Naphtholblaufärbung nach; die Reaktion stellt man mit α-Naphthol und Dimethyl-p-Phenylendiamin bei schwach alkalischer Reaktion an. EISENBERG (**3**) beizte mit alkalischer Naphthollösung und färbte mit Fuchsin.

Die Quantität des Ätherextrakts kann, wenngleich dem Fett hier auch andere Stoffe mitunter in nicht geringer Menge beigemengt sind, auch bei den Bacterien in der Regel als ungefähres Maß des Fettgehaltes gelten. Solche Rohfettbestimmungen liegen vor von NENCKI und SCHAFFER (**4**) für Fäulnisbacterien (noch keine Reinzucht) 6—7% der Trockensubstanz; für Bacillus erythematis nodosi 8,97% nach BOVET (**5**); für Bacillus prodigiosus 4,83% und Xerosebacillus 8,06% nach KAPPES (**6**); für Tuberkelbacillen 26,2—28,2% nach HAMMERSCHLAG (**7**); für Diphtheriebacillen 1,62% nach DZIERZKOWSKI (**8**); für Rotzbacillen 39,29% und Tuberkelbacillen 37,57% nach SCHWEINITZ und DORSET (**9**); für WEICHSELBAUMsche Meningococken 5,94% nach DITTHORN und WOERNER (**10**) und für Essigbacterien 1,56% Rohfett nach ALILAIRE (**11**).

CRAMER (**12**) erhielt bei verschiedener Ernährung von Spaltpilzen folgende Werte für den Ätherextrakt:

	auf 1% Pepton	5% Pepton	5% Traubenzucker
Pfeiffers Bacillus	17,7%	14,63%	24,0%
„Wasserbacillus Nr. 28“	16,9	17,83	18,4
Pneumoniebacillus	10,3	11,28	22,7
Rhinosclerombacillus	11,1	9,06	20,0

Wie aus diesen Angaben, so geht auch aus dem Bericht von LYONS (**13**) hervor, daß die Rohfettmenge mit steigendem Traubenzuckergehalt des Substrates zunimmt. Das Maximum wird jedoch bereits bei 5% Glucose erreicht.

---

1) A. MEYER, Flora (1899), p. 431; Zentr. Bakt. I, *29*, 809 (1901). A. GRIMME, Zentr. Bakt., *32*, 1 (1902). SATA, Zentr. allgem. Pathol. (1900), p. 97 (Sudanfärbung). — **2**) A. MEYER, Zentr. Bakt. I, *34*, 578 (1903). — **3**) PH. EISENBERG, Ebenda, *48*, 257 (1908); *51*, 115 (1909). — **4**) NENCKI u. SCHAFFER, Ber. Chem. Ges., *12*, 2386 (1879). — **5**) V. BOVET, Monatsh. Chem., *9*, 1152 (1888). — **6**) H. C. KAPPES, Koch Jahresber. Gär.org. (1890), p. 28. — **7**) HAMMERSCHLAG, Zentr. klin. Med. (1891), Nr. 1. — **8**) DZIERZGOWSKI u. REKOWSKI, KOCH, Jahresber. Gär.org. (1892), p. 65. Vgl. auch MÉNARD, Soc. Biol., *72*, 980 (1912). — **9**) E. DE SCHWEINITZ u. M. DORSET, Journ. Amer. Chem. Soc., *17*, 605 (1895); *18*, 449 (1896); *25*, 354 (1903). BULLOCH u. MACLEOD, Journ. of Hyg. (1904), p. 1. — **10**) F. DITTHORN u. WOERNER, Hyg. Rdsch., *19*, 1 (1908). — **11**) E. ALILAIRE, Compt. rend., *143*, 126 (1906). — **12**) E. CRAMER, Arch. Hyg., *16*, 151 (1892). — **13**) LYONS, Ebenda, *28*, 30 (1897).

Die chemischen Eigenschaften der Bacterienfette wurden bisher nur am Ätherextrakt aus Tuberkelbacillen genauer festgestellt. Dieses Fett hat nach den übereinstimmenden Befunden von ARONSON, RUPPEL, KRESLING, FONTES (1) wachsartigen Charakter durch seinen reichlichen Gehalt an Fettsäureestern höherer Alkohole (83% Cerylalkohol, vielleicht auch Myricylalkohol). BAUDRAN (2) gibt außerdem 15—18% Stearin und 10—12% Olein an; Palmitin fehlt gleichfalls nicht. Dieser Autor gibt das Gesamtfett mit 36—44% der Leibessubstanz an. KRESLING gewann aus Tuberkelbacillen 38,95% Fett; die Konstanten waren folgende: F 46°; Säuregehalt 23,08; Reichert-Meisslzahl 2,007; Hehnerzahl 74,236; Verseifungszahl 60,7; Ätherzahl 36,62; Jodzahl 9,92; freie Fettsäuren 14,38%; aus ihren Estern abgeschiedene Alkohole 39,1% von 43,5—44° F. KOZNIEWSKI (3) erhielt aus Tuberkelbacillen vom Menschen 3,74% Ätherextrakt und 21,38% Acetonextrakt; Rindertuberkulosebacillen lieferten 8—10% mehr. Das Produkt war ein weißes Wachs. Die Zusammensetzung $C_{24}H_{48}O_2$ würde auf Dodecylalkohol-Laurinsäureester deuten, doch stimmt die Verseifungszahl nicht zu dieser Annahme. Tuberkelwachs ist gut löslich in Chlorhydrinen (4). Wahrscheinlich beruht die Schwierigkeit der Entfärbung der Tuberkelbacillen bei Säurebehandlung, wodurch man sie gewöhnlich von begleitenden Mikroben differenziert, auf ihrem großen Gehalt an „Tuberkelwachs" (5). Für das Fett aus Rotzbacillen gaben SCHWEINITZ und DORSET Olein und Palmitin als Bestandteile an. Nach EMMERLING (6) scheint Bac. butyricus auf Traubenzuckerlösung Palmitinsäure zu bilden.

Die Kenntnisse über die Chemie der Fettbildung bei Bacterien sind sehr geringfügige. Nach den oben mitgeteilten Tatsachen scheint Zuckernahrung das beste Material zur Fettsynthese abzugeben. Doch wissen wir, daß auch auf Kosten von Eiweißstoffen in den Bacterienleibern Fett gebildet werden kann. So erfolgt bei der Reifung verschiedener Käsesorten nach neueren Untersuchungen (7) tatsächlich im Sinne älterer Angaben von BLONDEAU (1847) eine Fettvermehrung auf Kosten von Eiweiß. Ebenso ist es wohl bei der Bildung des Leichenwachses oder Adipocire. Im weiteren Sinne gehört wohl auch hierher die schließliche Bildung von Petroleumkohlenwasserstoffen aus verschiedenen Fettsäuren, wenn eine langsame anaerobe Zersetzung der organischen Stoffe erfolgt (Erdölbildung) (8). Die Fettbildung bei Pyocyaneus in Bouillonkulturen wurde durch BEEBE und BUXTON (9) näher verfolgt.

Fettspaltung und Fettresorption sind Vorgänge, die nicht von allen Bacterien gleich energisch ausgeübt werden. KRUYFF (10) nennt

---

1) ARONSON, Berlin. klin. Woch.schr. (1898), p. 484; (1910) *47*, Nr. 35. W. G. RUPPEL, Ztsch. physiol. Chem., *26*, 218 (1898). Die Proteine (1900), p. 90. KRESLING, Zentr. Bakt. I, *30*, 897 (1901); Arch. de Biol. Pétersbourg, *11*, 359 (1903). A. FONTES, Zentr. Bakt. I, *49*, 317 (1909). — 2) G. BAUDRAN, Compt. rend., *142*, 657 (1906). — 3) T. KOZNIEWSKI, Bull. Int. Acad. Sci. Cracovie, A (1912), p. 942. — 4) SALIMBENI, Compt. rend., *155*, 368 (1912). — 5) Vgl. CAMUS u. PAGNIER, Soc. Biol., *59*, 701 (1905). AUCLAIR u. PARIS, Compt. rend., *144*, 278 (1909). G. DEYCKE, München. med. Woch.schr., *57*, 633 (1910). — 6) O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges., *30*, 451 (1897). — 7) JACOBSTHAL, Arch. gesamt. Physiol., *54*, 484 (1893). WINDISCH, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *17* (1900). ROSENFELD, Ergebn. Physiol., *1*, I, 655. H. SCHÜTZE, Arch. Hyg., *76*, 116 (1913). — 8) Lit. bei F. BAUM, Abderhaldens biochem. Handlexikon, *1*, 17 (1911). — 9) S. P. BEEBE u. B. H. BUXTON, Amer. Journ. Physiol., *12*, 466 (1905). SLOSSE, Arch. Int. Physiol., *1*, 284 (1904). — 10) E. DE KRUYFF, Bull. Dept. Agr. Int. Néerl., *9* (1908).

die energischen Fettspalter „Lipobacterien“. Zu ihrem Nachweis verwendet man eine Tributyrin oder Triolein in Emulsion enthaltende Nährgelatine (**1**), die Aufhellung um die Kolonien deutet die Lipolyse an. Auch Milch ist ein günstiger Nährboden. Starke Fettzehrer und Fettspalter sind z. B. pyocyaneus und tetragenus nach SOMMARUGA (**2**), fluorescens liquefaciens [LAXA, JENSEN, KRUYFF (**3**)], putrificus, Stutzeri und eine mesentericus-ähnliche Form nach SÖHNGEN (**4**); JENSEN fand auch prodigiosus stark fettspaltend. Unter den von WELLS und CORPER untersuchten Mikroben wirkte Staphylococcus pyogenes aureus am stärksten lipolytisch, sodann Pyocyaneus, weniger Dysenterie- und Tuberkulosebacillen. Milchsäuregärungsbacterien sowie Tyrothrix fand LAXA ohne Wirkung; HUSS (**5**) isolierte aus Milch ein gut wirksames Clostridium lipolyticum. Milzbrandbacillen bilden nach IWANOW (**6**) Fettsäuren in Milchkulturen; ihre Virulenz wird durch Fettzusatz zum Nährboden geschwächt (**7**). Auf Baumwollsaatmehl beobachtete KÖNIG (**8**) Mikroben aus der Gruppe des subtilis und des mesentericus als Fettspalter. Andere Angaben über Mikroben auf zersetztem Fett finden sich bei RAHN (**9**). RUBNER (**10**) untersuchte die Fettresorption durch Bodenbacterien.

Aus den Arbeiten von SÖHNGEN geht hervor, daß auch die bacterielle Fettspaltung durch Lipasen ausgeübt wird. Das Medium hat keinen entscheidenden Einfluß auf die Produktion der lipolytischen Bacterienenzyme; nur eine verminderte Produktion ließ sich bei Gegenwart von Säure feststellen. Die Lipasen werden auch bei Sauerstoffabschluß produziert; hier häufen sich jedoch, da keine Weiterverarbeitung der Verseifungsprodukte stattfindet, die letzteren an (**11**). Mehr wie andere Lipasen sind die bacteriellen Fettspaltungsenzyme empfindlich gegen saure Reaktion, sind aber recht resistent (bei Gegenwart von Fett) gegen Hitze. Nach SÖHNGEN lassen sich vielleicht zwei Lipasen, α- und β-Lipase nach ihrem differenten Diffusionsvermögen und verschiedener Säureresistenz unterscheiden; β-Lipase wirkt nur in neutralem Milieu.

Daß Fettsynthese durch Bacterienlipase möglich ist, hat SÖHNGEN gleichfalls nachgewiesen. Die weitere Fettverarbeitung geschieht auch hier auf oxydativem Wege. Die Intermediärprodukte, welche aus den Fettsäuren entstehen, kennt man auch hier nicht. Bei Verabreichung von Glycerin werden Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure gebildet (**12**). FÜRTH und SCHWARZ (**13**) machen darauf aufmerksam, daß auch bei den Bacterien die Verarbeitung höherer Fettsäuren wesentlich schwieriger erfolgt als die Assimilation von Zucker.

---

1) EIJKMAN, Zentr. Bakt. I, *29*, 841 (1901). WELLS u. CORPER, Journ. Infect. Diseas., *11*, 388 (1913). — **2**) E. v. SOMMARUGA, Ztsch. Hyg., *23*, 441 (1894). — **3**) O. LAXA, Arch. Hyg., *41*, 119 (1901). O. JENSEN, Zentr. Bakt. II, *8*, 250 (1902). KRUYFF, l. c. — **4**) N. J. SÖHNGEN, Kgl. Akad. Amsterdam, *19*, 689, 1263 (1910); *20*, 126 (1911). — **5**) H. HUSS, Zentr. Bakt. II, *20*, 474 (1908). — **6**) IWANOW, Ann. Inst. Pasteur (1892), p. 131. — **7**) L. MANFREDI, Just Jahresber. (1887), *I*, 111. — **8**) KÖNIG, SPIECKERMANN u. BREMER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *4*, 721 (1901). KÖNIG, Fühlings landw. Ztg. (1903), IX. — **9**) O. RAHN, Zentr. Bakt. II, *15*, 53, 422 (1905); *16*, 488 (1906). — **10**) M. RUBNER, Arch. Hyg., *38*, 67 (1901). Zusammenfassung bei CONNSTEIN, Ergebn. d. Physiol., *3*, I, 226 (1904). — **11**) SÖHNGEN, Kgl. Akad. Amsterdam (1910), p. 667; Folia microbiologica, *1*, 199 (1912). K. SCHREIBER, Arch. Hyg., *41*, 328 (1902). — **12**) E. BUCHNER, Botan. Zentr. (1885), *1*, 348, 385. FRANKLAND u. FOX, Proceed. Roy. Soc. Lond., *45*, 345 (1890). O. EMMERLING, Ber. Chem. Ges. (1896), p. 2726. — **13**) O. v. FÜRTH u. SCHWARZ, Arch. di Fisiol. (Festschr. f. Fano), *7*, 440 (1909).

§ 2.

Fett bei Hefen.

In kräftig vegetierender Hefe dürfte nach den Ermittelungen von PAYEN (1), NÄGELI (2) und DUCLAUX (3) der Fettgehalt zwischen 2 und 5 % der Trockensubstanz betragen und HENNEBERG (4) gibt neuestens dieselbe Fettmenge für Hefe an. Alte Hefezellen sind nach DUCLAUX sehr fettreich; ihr Fettgehalt steigt auf 10—13 %, in 15 Jahren war bei einer in Bier aufbewahrten Hefenprobe der Fettgehalt bis auf 52 % angewachsen. Hier handelt es sich offenbar um kein Reservefett, sondern um eine fettige Degeneration der Hefezellen (HENNEBERG l. c.). Meist ist das Hefefett im Plasma fein verteilt, doch ist das Auftreten von Fettvacuolen ein häufiger Befund. DUCLAUX meinte, daß das Hefefett viel Oxysäuren enthalten dürfte, doch sind solche von keinem anderen Untersucher darin gefunden worden. GÉRARD und DAREXY (5) fanden Palmitin, Stearin und etwas Butyrin, dazu die entsprechenden freien Fettsäuren; nach HINSBERG und ROOS (6) sollten zwei Säuren der Ölsäurereihe $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{12}H_{22}O_2$ darin vorkommen sowie eine gesättigte Saure $C_{15}H_{30}O_2$ vom Schmelzpunkt 56°; letztere Säure dürfte aber späteren Angaben dieser Forscher zufolge doch nur Palmitinsäure sein.

Bakanntlich ist in gärenden hefehältigen Flüssigkeiten stets etwas Glycerin enthalten, und man muß erwägen, inwiefern diese Glycerinbildung mit dem Fettstoffwechsel zusammenhängen kann. PASTEUR (7), der zuletzt auf die Regelmäßigkeit dieses Befundes aufmerksam machte, fand meist 2,5—3,6% des vergorenen Zuckers an Glycerin und 0,4—0,7% an Bernsteinsäure. Er brachte die Bildung beider Stoffe in eine direkte Beziehung zur Zuckerspaltung und suchte dies durch eine entsprechende Gärungsgleichung auszudrücken. In neuerer Zeit ist wieder UDRANSZKY (8) so weit gegangen zu behaupten, daß die Glycerinbildung nicht den mindesten Zusammenhang mit der Alkoholgärung habe und mit dem Fettumsatz in Beziehung stehe. Daß es als Fettspaltungsprodukt aus toten Zellen austritt, wird dadurch unwahrscheinlich, daß nach UDRANSZKY der Glyceringehalt bei langem Stehen von Hefeaufschwemmungen abnimmt, und die gebildete Glycerinmenge steigt, je kräftiger die Hefe wächst und je günstiger ihre Lebensbedingungen sind (9). Sonst sind aber die Glycerinquantitäten recht schwankend. Wichtig war der Nachweis BUCHNERS, daß kleine Glycerinmengen auch in der künstlichen Zymasegärung aus Zucker gebildet werden. Dadurch wird es wahrscheinlich, daß das Glycerin irgendwie in seiner Entstehung mit den Intermediärprodukten der Alkoholgärung zusammenhängt, und mindestens nicht in seiner Totalität mit dem Fettumsatz kausal verknüpft ist. Das Glycerin hat schon NÄGELI als Inhaltsstoff der Bierhefe-

---

1) PAYEN, Mém. sav. étrang., *9*, 32. — 2) NÄGELI u. O. LOEW, Lieb. Ann., *193*, 322 (1878); Journ. prakt. Chem., *17*, 403. NÄGELI, Fettbild. b. nied. Pilzen, Kgl. bayr. Ak. (Mai 1879), p. 289. — 3) DUCLAUX, Traité de Microbiol., *3*, 151. — 4) W. HENNEBERG, Ztsch. Spiritusindustr., *27*, 96 (1904); Naturf. Ges. (1911), *2*, I, 240. — 5) E. GÉRARD u. P. DAREXY, Bull. Soc. Mycol. France, *13*, 183 (1897); Journ. Pharm. et Chim. (6), *5*, 275 (1897). — 6) O. HINSBERG u. ROOS, Ztsch. physiol. Chem., *38*, 1 (1903); *42*, 189 (1904). — 7) L. PASTEUR, Ann. de Chim. et Phys. (3), *58*, 323 (1860). — 8) L. v. UDRANSZKY, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 542 (1889). — 9) THYLMANN u. HILGER, Arch. Hyg., *8*, 451. A. RAU, Ebenda, *14*, 225 (1892). EFFRONT, Compt. rend., *119*, 92 (1894). BREFELD, Landw. Jahrb., *3*, 65 (1874); *4*, 405 (1875). KULISCH, Ztsch. angewandt. Chem. (1896), p. 418. KAUSCHKE, Hilgers Vierteljahrsschr. (1897), p. 68.

zellen nachgewiesen. UDRANSZKYS Bestimmungen ergaben, daß Bierhefe etwa 0,053% Glycerin enthält, während käufliche Preßhefe 0,017% lieferte. Die Meinung von CARRACIDO (1), daß das Glycerin ein Produkt des Eiweißumsatzes sei, basiert nur auf dem Befund, daß stärkere Eiweißdarreichung die Glycerinbildung durch gärende Hefe erhöht.

Bezüglich der Möglichkeit Saccharomyceten mit Fett zu ernähren liegt die Angabe von VAN TIEGHEM (2) vor, wonach blos eine als neu beschriebene Art (Sacch. olei) sich auf Fettnährboden entwickeln konnte. Eine fettspaltende Torulaform isolierte ROGERS (3) aus Konservenbutter, doch war dieselbe wenig lipolytisch wirksam.

§ 3.
Fett bei höheren Pilzen.

In allen Gruppen der höheren Pilze ist Fett als Reservestoff sowohl in Sporen und Conidien als auch in Dauermycelien, Sclerotien, jungen Fruchtkörpern überall verbreitet. Auch im Plasmodium von Fuligo septica fanden REINKE und RODEWALD (4) 4 % Fett vom gewöhnlichen Charakter. Den zahlreichen bei KÖNIG zusammengestellten Daten über den Fettgehalt der Hutpilze ist zu entnehmen, daß der Fettgehalt der frischen Pilzsubstanz 0,2—5,8 %, in Beziehung zur Trockensubstanz etwa das 10fache dieser Werte beträgt. Die sorgfältig an ausgesuchtem Material von MARGEWICZ (5) angestellten Analysen ergaben für die untersuchten Hymenomyceten Zahlen zwischen 5,34 und 7,37 %. Der Fettgehalt des jungen Hymeniums war bedeutend größer als der Fettgehalt im oberen Teile des Hutes:

	Hymenium	Oberer Teil des Hutes	Stiel	
Boletus scaber Bull.	5,81%	4,07%	3,51%	Fett der Trockensubstanz
„ edulis Bull.	7,97	5,82	4,41	
„ aurantiacus Schäff.	8,53	4,79	6,32	

Bei verschiedenen Lactariaarten erhielten BOUGAULT und CHARAUX (6) ähnliche Zahlen. Boletus Bellini enthält 5,03% Rohfett [CHIAPELLA (7)]; Trametes suaveolens Fr. 0,8% [ZELLNER (8)]; Polyporus igniarius Fr. 1,08% [ZELLNER (9)]; Pholiota squarrosa Müll. 3,5% des lufttrockenen Mycels (10); Merulius lacrimans nach GOEPPERT (11) 13,08% Fett. Das Sclerotium von Claviceps purpurea Tul. enthält nach FICINUS (12) bis 30% Fett, und es kann der Fettgehalt nach FLÜCKIGER (13) selbst bis auf die Hälfte des Trockengewichtes ansteigen.

Die reifen Conidien von Penicillium crustaceum enthalten nach CRAMER (14) 7,3% Rohfett. Im Mycel von Schimmelpilzen, welche auf Peptonfleischextraktbouillon mit 2% Glucose und 1% Weinsäure kultiviert

---

1) CARRACIDO, Biochem. Zentr., *3*, Ref. 1261 (1904). — 2) VAN TIEGHEM, Bull. Soc. Bot. France, *28*, 137 (1881). — 3) L. A. ROGERS, Zentr. Bakt. II, *10*, 381 (1903); *12*, 388 (1904). — 4) REINKE u. RODEWALD, Untersuch. bot. Inst. Göttingen, II (1881). — 5) MARGEWICZ, Just Jahresber. (1885), *I*, 85. — 6) J. BOUGAULT u. CHARAUX, Journ. Pharm. et Chim. (7), *5*, 65 (1912). — 7) CHIAPELLA, Chem. Zentr. (1907), *II*, 547. — 8) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *29*, 45 (1908). — 9) ZELLNER, Ebenda, p. 1171. — 10) ZELLNER, Ebenda, *34*, 321 (1913). — 11) GOEPPERT, Der Hausschwamm (1885), p. 20. — 12) O. FICINUS, Arch. Pharm., *203*, 219 (1873). — 13) FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 3. Aufl., p. 295. — 14) E. CRAMER, Arch. Hyg., *20*, 197 (1894). Über Schimmelpilze auch MARSCHALL, Ebenda, *28*, 16 (1897).

worden waren, fand MARSCHALL (1) bei Aspergillus niger 4,7%, Penicillium crustaceum 4,1% und bei Rhizopus nigricans 7,0% Rohfett. In den Conidien von Aspergillus Oryzae sind nach ASO (2) nur 0,377% der Trockensubstanz an Ätherextrakt vorhanden.

Im Gegensatze zu den höheren Pflanzen sieht man bei den Pilzen in fettreichen Geweben das Fett oft in großen Tropfen, welche das ganze Hyphenlumen erfüllen, ähnliche Bilder wie in tierischen Fettzellen darbietend, z. B. im Mutterkorn.

Die nähere chemische Erforschung der Pilzfette hat eine Reihe erwähnenswerter Befunde ergeben. Aus Lactariaarten gewannen BOUGAULT und CHARAUX (3) eine Ketostearinsäure $C_{18}H_{34}O_3$, die Lactarinsäure (F 87°); ihre Konstitution wurde als 6-Keto-Stearinsäure: $CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$ bestimmt. Sie bildet bei allen untersuchten Arten den Hauptbestandteil der Fettsäuren, begleitet von etwas Stearinsäure, Ölsäure, Buttersäure, Essigsäure (4). Das Mutterkornfett enthält 68% Olein, 22% Oxy-Ölsäureglycerid und 5% Palmitin [RATHJE (5)]. Im Fett von Ustilago Maydis fand ZELLNER (6) viel Olein, flüchtige und feste Fettsäuren. Trametes suaveolens hat gleichfalls Olein als Fetthauptbestandteil (ZELLNER). Von Polyporus officinalis gab SCHMIEDER (7) eine der Ricinolsäure isomere Oxyölsäure, eine Fettsäure $C_{14}H_{24}O_2$ und Cetylalkohol an. Das Fett der Amanita muscaria besteht nach ZELLNER (8) zu 90% aus freier Ölsäure; außerdem enthält es Palmitinsäure und Butyrin; Linolensäure fehlt. In Amanita pantherina und Boletus luridus fand OPITZ (9) gleichfalls Olein und Palmitin, die Hälfte der Fettsäuren frei. Vom Fett des Polysaccum pisocarpium gab FRITSCH (10) Ölsäure, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure und höhere Säuren an. ZELLNER gibt noch folgende analytische Daten: Fett von Armillaria mellea: Säurezahl 89,1, Verseifungszahl 179,6, Jodzahl 94,2; enthält Palmitinsäure und flüssige Säuren. Lactaria piperata: Säurezahl 121, 3, Verseifungszahl 200,2 (Stearinsäure = Lactarsäure); Pholiota squarrosa Müll.: Säurezahl 51,8, Verseifungszahl 168,3. Polyporus betulinus Fr.: Säurezahl 96,3, Verseifungszahl 155,0, Jodzahl 98,6. Nach BLANKSMA (11) kommt in Lycoperdon bovista ein stearinartiger alkohollöslicher Körper vom Schmelzpunkt 165° vor.

Die Bildung des Fettes bei Pilzen ist bisher noch sehr wenig untersucht worden. PERRIER (12), der bei verschiedenen Schimmelpilzen die Fettbildung bei Darreichung von Zucker oder Weinsäure, Milchsäure, Glycerin verfolgte, fand, daß das Pilzfett völlig den gewohnten Charakter als Reservestoff aufweist. Die Abhängigkeit von der Art der Kohlenstoffnahrung äußert sich, wie NÄGELI (13) erfuhr, nur darin, daß bei sonst

---

1) MARSCHALL, Arch. Hyg., *28*, 16 (1897). — 2) K. ASO, Bull. Agric. Coll. Tokyo, *4*, 81 (1900). — 3) J. BOUGAULT u. CHARAUX, Compt. rend., *153*, 572, 880 (1911); Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 337 u. 489 (1911); *5*, 65 (1912). Die älteren Angaben bei BISSINGER, Arch. Pharm. (1883), p. 321 und CHODAT u. CHUIT, Chem. Zentr. (1889), *II*, 144, betreffen nur Stearinsäure. — 4) E. GÉRARD, Bull. Soc. Mycol. France, *6*, 115 (1890). — 5) A. RATHJE, Arch. Pharm., *246*, 692 (1908). Früher MJOËN, Ebenda, *234*, 278 (1896). — 6) J. ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Ak. (1910). — 7) J. SCHMIEDER, Arch. Pharm., *224*, 641 (1886). — 8) ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *114*, IIb, 253 (1905); Monatsh. Chem., *25*, 537 (1904); *26*, 727 (1905). — 9) E. OPITZ, Arch. Pharm., *229*, 290 (1891). — 10) R. FRITSCH, Ebenda (3), *27*, 193 (1889). — 11) J. BLANKSMA, Chem. Weekbl., *10*, 96 (1913). — 12) A. PERRIER, Compt. rend., *140*, 1052 (1905). — 13) NÄGELI, Fettbild. b. nied. Pilzen; München. Ak. (1879), p. 287.

günstigen Ernährungsbedingungen bei niederen Pilzen auch die Fettbildung eine Förderung erfährt. Ob eine Anreicherung an Zucker oder Kohlenhydraten der Fettbildung in der Pilzzelle vorangeht, ist noch nicht bekannt.

Daß verschiedene Pilze auf Fettnährboden gut gedeihen und das Fett vor dem weiteren Abbau durch Lipase spalten, ist durch zahlreiche Untersuchungen dargelegt worden. van Tieghem (**1**) beobachtete Wachstum auf Olivenöl bei Verticillium cinnabarinum, Mucor, Penicillium und einigen Ascomyceten; in Lein- oder Rüböl wuchs aber das genannte Verticillium nicht. In Mohnöl fand Kirchner (**2**) einen neuen Sproßmycelien bildenden Pilz: Elaeomyces olei. Über das Wachstum von Schimmelpilzen liegen zahlreiche Angaben von Ritthausen, König und Spieckermann, Schreiber, Hanus, Laxa, Haselhoff, Rahn, Coupin, Roussy (**3**) vor. Eine von Biffen (**4**) auf Cocosendosperm aufgefundene Hypocreacee resorbiert gleichfalls gut Fette. Das Optimum des Wachstums ist nicht bei allen Arten bei demselben Fettgehalt des Substrates gefunden worden; die meisten Schimmelpilze gedeihen nach Roussy am besten bei 8 bis 10 % Fettgehalt. Nach Ohta (**5**) ist Actinomucor repens ein besonders kräftiger Fettzehrer; er brachte 60 % des dargereichten Leberfettes zum Verschwinden, Aspergillus Oryzae (der auch nach Haselhoff und Mach energisch Fett resorbiert) nur 17—20 %, Cladosporium 14 %, Penicillium 6—8 %. Nach Roussy wirken Fette für Phycomyces, Rhizopus, Aspergillus niger so gut wie Kohlenhydrate, wenn man dem Substrate nur 6—10 % Fett beimengt, so daß man annehmen sollte, daß Ölsäure und Palmitinsäure leicht zu verarbeiten sind. Doch fand Rahn durch Penicillium „glaucum“ und luteum Ölsäure nicht angegriffen, während niedere Fettsäuren gut resorbiert wurden. Penicillium soll aber nach Rahn selbst Paraffinkohlenwasserstoffe verarbeiten.

Die Produktion fettspaltender Enzyme ist bei Pilzen weit verbreitet, und nicht nur bei Kultur auf fetthältigem Nährsubstrat. Zuerst sah Camus (**6**) lipolytische Wirkungen des Wasserextraktes von Penicillium und Aspergillus. Gérard und Garnier (**7**) bestätigten diese Beobachtungen, und später sammelten Biffen, Spieckermann, Laxa und andere Forscher einschlägige Erfahrungen. Ferner kennt man das Vorkommen lipolytischer Enzyme im Mutterkorn (**8**), in zahlreichen Hutpilzen aus den Gattungen Polyporus, Lactaria, Lepiota, Hydnum, Clavaria, Amanita u. a. [Zellner (**9**)], in Ustilagineen (**10**) bei Oidium lactis (**11**) usw. Über die Eigenschaften der

---

1) van Tieghem, Bull. Soc. Bot. France, *27*, 353 (1880); *28*, 137 (1881). — **2**) O. Kirchner, Ber. Botan. Ges., *6*, CI (1888). — **3**) Ritthausen u. Baumann, Versuchsstat., *47*, 389 (1896). König u. Spieckermann, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *4*, 721 (1901). Spieckermann u. Bremer, Landw. Jahrb., *31*, 81 (1901). Schreiber, Arch. Hyg., *41*, 328 (1902). Laxa, Ebenda (1901), p. 119. Hanus u. Stocky, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *3*, 606 (1900). Bremer, Zentr. Bakt. II, *10*, 156 (1903). Haselhoff u. Mach, Landw. Jahrb. (1906), p. 445. O. Rahn, Zentr. Bakt., *15*, 53, 422 (1905); *16*, 488 (1906). A. Piedallu, Compt. rend., *148*, 510 (1909). Spieckermann, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *23*, 305 (1912). Coupin, Compt. rend., *150*, 1192 (1910). A. Roussy, Ebenda, *149*, 482 (1909); *153*, 884 (1911). — **4**) R. H. Biffen, Ann. of Botan., *13*, 373 (1899). — **5**) K. Ohta, Biochem. Ztsch., *31*, 177 (1911). — **6**) L. Camus, Soc. Biol. (1897), p. 192, 230. — **7**) E. Gérard Compt. rend., *124*, 370 (1897). Garnier, Soc. Biol., *55*, 1490, 1583 (1903). — **8**) J. Schindelmeiser, Apoth.-Ztg., *24*, 837 (1909). — **9**) J. Zellner, Monatsh. Chem., *26*, 727 (1905); *27*, 281 (1906); *29*, 1171 (1908). Buller, Ann. of Botan. (1906), p. 49. — **10**) Zellner, Monatsh. Chem., *32*, 1065 (1910/11). — **11**) E. Schnell, Zentr. Bakt. II, *35*, 23 (1912).

Pilzlipasen wissen wir durch DELEANO und ROUGE (1), daß es sich um Fermente handelt, welche gegen Hitze recht empfindlich sind (schon 68° schädigt nach ROUGE), durch Alkalien stark gehemmt werden und auf Glyceride spezifisch wirksam sind.

Da BIFFEN erwähnt, daß im Mycel des von ihm kultivierten Pilzes nach Resorption des lipolytisch gespaltenen Nahrungsfettes reichlich fettes Öl in Tropfenform auftritt, so scheinen die Verhältnisse wesentlich so zu liegen, wie bei der Fettresorption im Darm, wo in den Lymphwegen das resorbierte Fett als solches gleichfalls reichlich wiedererscheint. Ein Übergang in Kohlenhydrate in ähnlicher Massenhaftigkeit wie bei höheren Pflanzen ist beim Pilzfett nicht gesehen worden und man weiß noch nichts über das nächste Schicksal der Fettsäuren bei deren oxydativem Abbau.

§ 4.

Andere Vorkommnisse von Fett bei Kryptogamen.

Flechten. Hier scheint (die diesbezüglich angestellten Untersuchungen sind allerdings noch wenig zahlreich) der Fettgehalt sehr zu variieren. LACOUR (2) gibt für die Lecanora esculenta nur 0,73% Ätherextrakt (Fett und Wachs) an; HANSTEEN (3) fand in Cetraria islandica 0,4%, in C. nivalis 3,99% Rohfett. Nach FÜNFSTÜCK (4) geht hingegen der Fettgehalt bei Kalkflechten hoch hinauf, und soll bei Verrucaria calciseda sogar 80% der Trockensubstanz betragen. Bei Kalkflechten findet sich das Fett in eigentümlich blasenartige Auftreibungen der Hyphen eingeschlossen [„Ölhyphen“, „Sphäroidzellen“ von ZUKAL (5)]. ZUKAL hielt die Substanz für Reservefett. Nach FÜNFSTÜCKS Untersuchungen sind besonders Kalkflechten durch reichliches Vorkommen von Ölhyphen ausgezeichnet, und es scheint die Ansicht von ZUKAL über die biologische Bedeutung dieser Inhaltsstoffe zum mindesten noch nicht hinlänglich erwiesen zu sein. Die Fettabscheidungen der Kalkflechten bedürfen also noch wiederholter Untersuchung (6).

Algen. Für die verschiedenen Algengruppen ist die Bedeutung des hier und da sicher konstatierten Fettes im ganzen noch recht wenig erforscht. Diatomeen wie Peridineen führen im Zelleninhalte regelmäßig Fett. Bei den ersteren kommt das Fett allgemein verbreitet (7) in größeren oder kleineren dem Plasma eingebetteten Tropfen vor, oder auch im Zellsaft in Tröpfchen. Die Peridineen besitzen nach SCHÜTT (8) tafelförmige Inhaltskörper von verschiedener Größe „Fettplatten“, die sich mit OsO_4 schwärzen. In Cyanophyceenzellen wies KOHL (9) mit Sudanlösung Fettröpfchen nach. Wenigstens für die Diatomeen ist es ziemlich sicher [die einschlägigen Beobachtungen sind allerdings nur Augenschätzungen (10)], daß es sich um Reservefett handelt; ähnlich wie man auch für Protozoen Fettabnahme bei Hungerzustand konstatierte (11), so nimmt das Diatomeenfett bei rascher Vermeh-

---

1) N. T. DELEANO, Arch. Sci. Biol. Pétersb., *14*, Nr. 3 (1909); Biochem. Ztsch., *17*, 225 (1909). ROUGE, Zentr. Bakt., *18*, 403 (1907). — 2) E. LACOUR, Just Jahresber. (1880), *I*, 463. — 3) HANSTEEN, Chem.-Ztg. (1906), p. 638. — 4) M. FÜNFSTÜCK, Beitr. wiss. Botan., *1*, 157 (1895); Schwendener-Festschr. (1899), p. 341. E. BACHMANN, Ber. Botan. Ges., *22*, 44 (1904). — 5) H. ZUKAL, Botan. Ztg. (1886), p. 761. — 6) Vgl. auch E. LANG, Beitr. wiss. Botan., *5*, 162 (1903). — 7) E. PFITZER in Schenks Handb. d. Botan., *II*, 425. — 8) F. SCHÜTT, Berlin. Ak. (1892), p. 377. — 9) F. G. KOHL, Organ. u. Phys. d. Cyanophyceenzelle (Jena 1903). — 10) LÜDERS, Botan. Ztg., *20*, 41 (1862). Vgl. OLTMANNS, Morphol. u. Physiol. d. Algen, *II*, 147 (1905). — 11) E. NIRENSTEIN, Ztsch. allgem. Physiol., *10*, 137 (1909). STANIEWICZ, Anzeig. Akad. Krakau (1910), B, p. 199.

rung merklich ab. „Elaioplasten" oder Ölbildner plasmatischer Natur sollen nach GOLENKIN (1) bei Florideen vorkommen, wo man, abgesehen von den weitverbreiteten Fettmassen in den ruhenden Fortpflanzungszellen, nur selten Fett zum Nachweis bringen kann. Wichtig ist, daß die Chloroplasten von Vaucheria und anderen Siphoneen Fett formieren, welches in Tröpfchenform an deren Außenseite erscheint. Besonders FLEISSIG (2) hat dargetan, daß es sich darin um Reservematerial handelt, wie bereits früher BORODIN und KLEBS angenommen hatten.

Nach LOEW und BOKORNY (3) enthalten Spirogyren und andere Fadenalgen 6—9% der Trockensubstanz an Fett. SESTINI (4) gab als Fettgehalt einiger mariner Algen folgende Zahlen an:

Ulva latissima	29,75% Wassergehalt	0,21% Fett
Valonia Aegagropila	7,62 „	0,15 „
Gracilaria confervoides	20,01 „	0,11 „
Fucus vesiculosus	27,11 „	0,67 „
Vaucheria Pilus	20,50 „	2,94 „

Aus Analysen von KÖNIG (5) stammen folgende Zahlen:

Lufttrockenes Material von	Wasser	Ätherauszug
Porphyra sp.	5,91%	0,87%
Porphyra tenera	4,57	0,59
Gelidium raw	7,36	0,98
Gelidium bleached	6,82	0,73
Gelidium cartilagineum	13,00	0,80
Laminaria sp.	6,16	0,50
Laminaria japonica	4,20	0,39
Cystophyllum sp.	16,82	0,50
Cystophyllum fusiforme	15,15	0,43
Enteromorpha compressa	14,17	0,20
Ecclonia bicyclis	11,56	0,28
„Undaria pinnatifida"	9,22	0,65

In Nostoc Phylloderma fand NAMIKAWA (6) 0,93% der Trockensubstanz an Rohfett.

Moose. Angaben über den Fettgehalt verschiedener Leber- und Laubmoose haben Arbeiten von TREFFNER (7), JÖNSSON und OLIN (8) geliefert. Die letztgenannten Autoren erhielten aus manchen Species ansehnliche Mengen Ätherextrakt, so von Bryum roseum bis 18,05%, wovon ein großer Teil aus Fettsäureglyceriden bestand. Bei Bryum brevifolium und turbinatum ist das Fett nach den Angaben JÖNSSONS krystallinisch in Stamm- und Blattzellen ausgeschieden anzutreffen. Auch wird der Schmelzpunkt des Ätherextraktes oft sehr hoch angegeben. Wie viel vom Ätherextrakt auf Wachs und andere ätherlösliche Stoffe (Chlorophyll usw.) abzurechnen ist, ist noch nicht bestimmt worden. JÖNSSON und OLIN meinen, daß die Zellmembranen vielfach von Fett imbibiert seien. LOHMANN (9) fand an Rohfett in der Trockensubstanz einiger Lebermoose Zahlen zwischen 2,3% und 4,3%.

---

1) GOLENKIN, Bull. Soc. Nat. Moscou (1894), p. 257. — 2) P. FLEISSIG, Diss. (Basel 1900). Hier die frühere Lit. — 3) LOEW u. BOKORNY, Journ. prakt. Chem. (1887). — 4) SESTINI, BOMBOLETTI, DEL TORRE, Zentr. Agrik.chem. (1878), p. 875. — 5) J. KÖNIG u. J. BETTELS, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *10*, 457 (1905). — 6) S. NAMIKAWA, Chem. Zentr. (1906), *II*, 544. — 7) E. TREFFNER, Diss. Dorpat, Just Jahresber. (1881), *I*, 157. — 8) B. JÖNSSON u. E. OLIN, Lunds Univ. Arsskrift, *34* (1898). — 9) LOHMANN, Beihefte bot. Zentr., *15*, 248 (1903).

Die Ölkörper der Lebermoose sind nach den angestellten Untersuchungen nicht zum Reservefett zu zählen (1). Sie bestehen aus einem protoplasmatischen wabigen Stroma, in welches Öltröpfchen eingelagert sind. Sie entstehen stets durch Neubildung, und lassen sich auch im Dunkeln zur Entwicklung bringen. Nach KÜSTER haben sie mit den Elaioplasten, zu welchen sie von WAKKER und RACIBORSKI gezählt wurden, nichts gemein und verhalten sich physiologisch wie ein Exkret. LOHMANN und K. MÜLLER (2) haben gezeigt, daß auch das in vielen Lebermoosen vorhandene ätherische Öl in den Ölkörpern lokalisiert sei. Die Ölkörper dürften daher wesentlich als Schutzorgane gegen Angriffe von Tieren dienen. Die Entwicklung der Ölkörper wurde in neuerer Zeit durch GARJEANNE (3) genau verfolgt; sie entstehen aus Vacuolen.

Pteridophyten. Hier sei das näher untersuchte Fett der Sporen von Lycopodium clavatum kurz erwähnt. Nach LANGER (4) enthalten die Bärlappsporen 49,34% Fett. 80—86% desselben bestehen aus einer Säure $C_{16}H_{30}O_2$, Lycopodiumölsäure, die wahrscheinlich der Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH \cdot C < \begin{matrix} COOH \\ (CH_2)_9 \cdot CH_3 \end{matrix} \quad \text{entspricht.}$$

RATHJE (5) bestätigte die Angaben bezüglich dieser Säure. Das Fett enthält weiterhin 3,2% Dioxystearinsäure (hier früher als „Lycopodiumsäure" beschrieben), 1,13% Stearinsäure, 0,85% Palmitinsäure, 2,0% Myristinsäure. In den Sporen von Lycopodium Selago konstatierte KEEGAN (6) 47% Fettsäureglyceride und freie Fettsäuren.

§ 5.

Fett bei Pollenkörnern; Elaioplasten.

Das Fett von Angiospermenpollen ist mehrfach bestimmt und analysiert worden. BRACONNOT (7) gibt vom Pollen der Typha latifolia L. 3,6 % Fett (Stearin und Olein) an. PLANTA (8) fand im Haselpollen 4,2 % Fettsäuren, im Kiefernpollen 10,63 %. In dem letztgenannten Pollen konstatierte KRESLING (9), welcher ebenfalls 10 % Fettgehalt angibt, Triolein, Tripalmitin und (offenbar aus dem Wachsüberzug der Cuticula stammend) Myricylalkohol und Cerotinsäure. Der Pollen der Zuckerrübe enthält nach STIFT (10) 3,18 % Fett und 23,7 % Kohlenhydrate. Das Fett wird höchstwahrscheinlich beim Keimen des Pollens rasch verbraucht.

Elaioplasten und Elaiosphären. Als „Elaioplasten" oder Ölbildner hat WAKKER (11) stark lichtbrechende runde Inhaltskörper der Epidermiszellen von Vanillablättern beschrieben, welche ein plasmatisches Stroma besitzen und reichlich Fett enthalten. In alten ausgewachsenen Blättern ist von Elaioplasten nichts mehr zu sehen, sondern dieselben

---

1) Über Ölkörper der Lebermoose: PFEFFER, Flora (1874), p. 2. WAKKER, Jahrb. wiss. Botan., *19*, 482. ZIMMERMANN, Botan. Mikrotechnik (1892), p. 205; Beihefte bot. Zentr., *4*, 167 (1894). RACIBORSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1893), p. 259. W. v. KÜSTER, Diss. (Basel 1894). — 2) K. MÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 298 (1905). — 3) A. GARJEANNE, Flora, *92*, 457 (1903). — 4) A. LANGER, Arch. Pharm. (3), *27*, 241, 625 (1889). — 5) A. RATHJE, Ebenda, *246*, 692 (1908). — 6) KEEGAN, Botan. Zentr., *96*, 575 (1904). — 7) BRACONNOT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *42*, 91 (1829). — 8) A. v. PLANTA, Versuchsstat., *31*, 97 (1884); *32*, 215 (1885). — 9) H. KRESLING, Arch. Pharm., *229*, 389 (1891). — 10) STIFT, Sitz.ber. Wien. Ak. (1895). — 11) J. H. WAKKER, Ztsch. wiss. Mikrosk., *7*, 392 (1890); Jahrb. wiss. Botan., *19*, 482.

finden sich nur in wachsenden Geweben. ZIMMERMANN (1) fand analoge Gebilde, häufig von gelappter amöbenartiger Form, in Blättern vieler anderer Monocotyledonen, ebenso RACIBORSKI (2). BEER (3) berichtet über Elaioplasten in den Blüten von Gaillardia; sonst kennt man diese Gebilde von Dicotyledonen noch nicht. Ihre Bedeutung ist noch näher festzustellen.

„Elaiosphären" hat LIDFORSS (4) Inhaltskörper des Mesophylls und der Epidermis von Laubblättern genannt, welche aus fettem Öl bestehen, sphärische Form haben, im Plasma eingeschlossen sind und sich in organischen Solventien lösen. Sie werden bei verdunkelten Blättern nicht resorbiert und finden sich auch in absterbenden und toten Blättern noch vor. Ihre Bedeutung ist scheinbar nicht diejenige von Reservestoffen. Sie sind im Pflanzenreiche weit verbreitet; spärlich sind sie bei Succulenten und Wasserpflanzen. Vielleicht gehören auch die „fat bodies" von M. WARD (5) hierher. Hingegen sind die „Ölplastiden" bei Potamogeton, welche LUNDSTRÖM (6) beschrieben hat, nach LIDFORSS (7) ganz anders zusammengesetzte Inhaltskörper (aromatische Aldehyde enthaltend).

Abschnitt 2: **Die Cytolipoide der Pflanzen.**

Siebenundzwanzigstes Kapitel: Die pflanzlichen Lecithide (Phospholipoide).

§ 1.

Vorkommen und chemische Natur der Lecithide.

Jede Zelle enthält in ihrem Protoplasma, wie wir heute wissen, kolloidale Fettstoffe, die sich physikalisch durch deutliche Quellbarkeit in Wasser, chemisch durch ihren Gehalt an Stickstoff und Phosphor, und in physiologischer Hinsicht durch ihr Auftreten als konstitutive Plasmabestandteile auszeichnen. Man erhält sie jedesmal bei der Präparation des Reservefettes aus Pflanzenorganen als eine wenige Prozente des Rohfettes betragende Beimengung, und wurde schon frühzeitig (KNOP (8) 1860) auf diese merkwürdigen Stoffe aufmerksam.

Sie wurden bis in die neueste Zeit auch in der botanischen Physiologie nach ihrer Analogie mit charakteristischen Lipoiden des Hühnereidotters als „Lecithin" bezeichnet. Nachdem VAUQUELIN (9) und andere ältere Chemiker aus Gehirnsubstanz phosphorhältige, fettartige Stoffe isoliert hatten, gewann GOBLEY (10) aus Eidotter eine phosphorhältige Substanz,

---

1) A. ZIMMERMANN, Beitr. Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle, III, p. 185 (1893). — 2) M. RACIBORSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1893), p. 259. — 3) R. BEER, Ann. of Botan., *23*, 63 (1909). — 4) B. LIDFORSS, Acta Lund., *29* (1893). — 5) M. WARD, Nature, *28*, 580 (1883). — 6) A. N. LUNDSTRÖM, Botan. Zentr., *35*, 177 (1888). — 7) B. LIDFORSS, Ebenda, *74*, 305 (1898). — 8) W. KNOP, Versuchsstat., *1*, 26 (1826). — 9) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *81*, 37 (1812). — 10) GOBLEY, Compt. rend., *21*, 766 (1845); Lieb. Ann., *60*, 275 (1846).

die er „Lecithin“ nannte. Die reine unzersetzte Substanz wurde erst viel später durch HOPPE-SEYLER (1) aus Eidotter isoliert. Nach KNOPS Entdeckung ähnlicher Stoffe in Pflanzensamen („phosphorhältiges Öl aus Erbsen“) wurde durch TÖPLER (2), später durch HECKEL und SCHLAGENHAUFFEN (3) das allgemeine Vorkommen derartiger Substanzen fettartiger Natur in Samen konstatiert. HOPPE-SEYLER machte das Vorkommen lecithinartiger Lipoide in grünen Blättern wahrscheinlich, und auch in Pilzen, Hefen, Bacterien wo immer man danach suchte, wurden Phospholipoide sichergestellt. GOBLEY verdankt man die Kenntnis der Grundtatsache auf dem Gebiete der Lecithinchemie, daß die Phosphorsäure in Esterbindung an Glycerin in diesen Stoffen vorliegt. Die zweite fundamentale Tatsache, welche den Lecithinstickstoff betrifft, wurde durch STRECKER (4) aufgedeckt, indem gezeigt wurde, daß bei der Verseifung von Lecithin ein mit dem von diesem Forscher selbst in der Galle aufgefundenen Cholin identisches basisches Spaltungsprodukt entsteht. JACOBSON (5) fand unter den Verseifungsprodukten von Pflanzenlipoiden dasselbe Cholin zuerst auf. Weitere Konstituenten des Lecithins, die GOBLEY gleichfalls bereits sicherstellte, sind Fettsäuren.

Obwohl aus dem Tierreiche schon frühzeitig andere N- und P-hältige Lipoide bekannt wurden, vor allem das durch LIEBREICH 1854 aus Gehirn isolierte Protagon (allerdings kein reiner Körper), so wurden unter dem Eindrucke der exakten Arbeiten HOPPE-SEYLERS die pflanzlichen Phospholipoide bis in die neueste Zeit ausschließlich mit dem Lecithin aus Eigelb verglichen, ja direkt als Lecithin bezeichnet. Erst die gründlichen Arbeiten aus dem SCHULZEschen Laboratorium (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, STEIGER, LIKIERNIK, HIESTAND (6) und andere) zeigten allmählich, daß die Verhältnisse so einfach nicht liegen können, da der Phosphorgehalt der Präparate verschiedener Herkunft in weiten Grenzen schwankte. Einen neuen Anstoß erhielt die Frage sodann durch die Arbeiten von THUDICHUM (7) über Gehirnchemie, welche eine große Mannigfaltigkeit der Lipoide des Zentralnervensystems erwiesen. THUDICHUM fand, daß (abgesehen vom Cholesterin) nicht alle Gehirnlipoide P-hältig sind, sondern daß es phosphorfreie aber galactosehältige Lipoide gibt. Er unterschied danach Phosphatide und Cerebroside. Der erstere Namen ist neben der von W. KOCH (8) vorgeschlagenen Benennung „Lecithane“ für alle lecithinähnlichen Lipoide auch auf botanischem Gebiete in Gebrauch gekommen. Durch die Feststellungen, daß die Pflanzenlecithinpräparate sämtlich Kohlenhydratgruppen eingeschlossen (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, HIESTAND), schien es eine Zeitlang als ob der Lecithinbegriff stark ins Schwanken gekommen wäre. Nun

---

1) HOPPE-SEYLER, Mediz.-chem. Untersuch., II, p. 216. In neuester Zeit hat BARBIERI, Compt. rend., *155*, 312 (1912), das „Ovolecithin“ als Gemisch von Tripalmitin, Oleopalmitin, Ovochromin und Alkalimetaphosphat erklärt. — 2) TÖPLER, Landw. Versuchsstat., *3*, 85 (1861). — 3) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. Pharm. et Chim., *15*, 213 (1886). — 4) A. STRECKER, Lieb. Ann., *148*, 77 (1868). — 5) H. JACOBSON, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 32 (1899). Das „Fagin“ von A. BUCHNER, Schweigg. Journ. Chem., *60*, 255 (1830), als ein coniinartiges Alkaloid beschrieben, ist nichts anderes als Cholin. — 6) Vgl. besond. O. HIESTAND, Histor. Entwickl. uns. Kenntn. üb. d. Phosphatide usw. (Zürich 1906). — 7) J. L. W. THUDICHUM, Chem. Konstit. des Gehirns (Tübingen 1901). Vgl. auch O. ROSENHEIM, Biochem. Journ., *4*, 331 (1909). — 8) WALD. KOCH, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 181 (1902). Literatur üb. Phosphatide bei W. C. DE GRAAFF, Pharm. Weekbl., *45*, 248 (1908). E. SCHULZE, Chem.-Ztg., *32*, 981 (1908). J. BANG, Abderhaldens biochem. Handlexikon, *3*, 225 (1911).

lassen aber die Darlegungen von TRIER (1) kaum einen Zweifel, daß die alte Vorstellung vom Aufbau der Lecithide aus Glycerophosphorsäure, Fettsäuren und Cholin aufrecht zu halten ist, und daß die in den Präparaten vorkommenden Kohlenhydratgruppen phosphorfreien Bestandteilen lipoidartiger Natur angehören, welche den tierischen Cerebrosiden entsprechen und mit den Phospholipoiden vergesellschaftet vorkommen. Besonders aus Pilzen sind auch Cerebroside durch ZELLNER mehrfach nachgewiesen worden.

THUDICHUM hat die Gehirnlipoide nach der Menge des darin vorkommenden Stickstoffes und Phosphors in eine Anzahl von Gruppen geschieden; für die pflanzlichen Cytolipoide liegt bisher keine Veranlassung vor, diese Bezeichnungen einzuführen. Höchstens kann man mit E. SCHULZE Monophosphatide und Diphosphatide, je nach der Zahl der PO_4-Gruppen im Molekül unterscheiden.

Die Phospholipoide sind in Äther löslich, doch findet man, daß es große Schwierigkeiten bereitet, dem Pflanzenmaterial diese Fettstoffe durch Extraktion quantitativ zu entziehen (2). Man erhält aus dem ausgeätherten Material noch reichlich Phospholipoide durch heißen Alkohol (50—60°). Ob dabei Abspaltungen von Eiweiß oder anderen Zellstoffen mitspielen, wie HOPPE-SEYLER zuerst vermutete, läßt sich schwer sagen, da auch Adsorptionsverhältnisse sehr in Betracht kommen. Wie ERLANDSEN gezeigt hat, sind die aus der Herzmuskulatur mit Äther direkt extrahierbaren Phosphatide verschieden von jenen, die man hierauf mit Alkohol gewinnt; analoge Verhältnisse könnten sich auch bei Pflanzen herausstellen.

Der Phosphorgehalt des Ätherextraktes von Samen fällt nach SCHULZE und STEIGER (3) nicht immer gleich hoch aus. Annähernd konstante Werte erhält man erst, wenn man die Erschöpfung mit heißem absoluten Alkohol anschließt und die ätherischen und alkoholischen Auszüge vereinigt. Eiweißverbindungen von Lecithiden: Lecithoproteine oder Lecithoalbumine, hat LIEBERMANN (4) aus verschiedenen tierischen Organen darzustellen versucht. Sie sollen gegen verdünntes Alkali resistent sein und beim Auskochen mit Alkohol nur teilweise gespalten werden. Pflanzliche Lecithalbumine kennt man noch nicht. Nach BING (5) soll es auch Lecithinkohlenhydratverbindungen, Lecithinglucosid- und Lecithinalkaloidverbindungen geben, die sich künstlich herstellen lassen.

Aus gepulverten Samen (Lupinen) stellt man nach SCHULZE und seinen Mitarbeitern die Phospholipoide am besten dar durch Behandlung des mit Äther entfetteten Samenpulvers mit heißem (50—60°) Alkohol; der Alkoholextrakt wird eingedunstet, der Rückstand abwechselnd mit Äther und Wasser behandelt, um die begleitenden Kohlenhydrate von den Lipoiden möglichst zu trennen. Der Äther wird nach Zusatz von Salz im Scheidetrichter von dem Wasseranteil getrennt, eingedunstet und nun der Rückstand mit Aceton von anhaftendem Neutralfett befreit. Sodann löst man in Äther und füllt durch Aceton oder Methylacetat.

---

1) G. TRIER, Über einfache Pflanzenbasen u. ihre Bezieh. z. Aufbau d. Eiweißstoffe u. Lecithine (Berlin 1912). — 2) Methodisches: E. Schulze u. WINTERSTEIN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *2*, 258 (1910). SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *55*, 338 (1908). — 3) E. SCHULZE u. E. STEIGER, Ebenda, *13*, 365 (1889). — 4) L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch. (1893), p. 54, 573. HIESTAND, l. c., p. 70. GALEOTTI u. GIAMPALMO, Arch. di Fisiol., *5*, 503 (1908). TH. CHRISTEN, Biochem. Zentr. (1905/06), p. 21. — 5) H. J. BING, Skand. Arch. Physiol., *11*, 166 (1901).

Einwirkung von höherer Temperatur, Licht, von starken chemischen Agentien ist im übrigen bei der Darstellung von Phosphatiden möglichst zu vermeiden (1). Bei künftigen Arbeiten mit pflanzlichen Phosphatiden wird man wohl der von ERLANDSEN (2) ausgearbeiteten Methodik Aufmerksamkeit zu schenken haben, welche auf rasches, vollständiges und schonendes Entfernen der letzten Spuren von Wasser in dem feinst gepulverten Material und auf vollständiges Erschöpfen mit Äther und Alkohol Gewicht legt. Die Acetonfällung dürfte nicht immer anwendbar sein, da einzelne Phosphatide aus Tierorganen acetonlöslich sind. Selbst die Fällungen mit $CdCl_2$ und $PtCl_4$ versagten in einzelnen Fällen.

Die quantitative Bestimmung der Phospholipoide nimmt man bisher nicht anders vor, als daß der PO_4-Gehalt der ätherischen und alkoholischen Extrakte ermittelt wird; die gefundene Pyrophosphatmenge, mit dem Faktor 7,27 multipliziert, gibt die Umrechnung auf Distearyl-Lecithin; rechnet man auf Oleopalmityllecithin, so ist der Faktor 7,00. Da jedoch der theoretische P-Gehalt der Phospholipoide bei der Annahme der einfachen Zusammensetzung des Lecithins nach dem HOPPE-SEYLERschen Schema je nach den Fettsäuren nur zwischen 3,84 und 4,12% liegen kann, pflanzliche Phosphatide aber angeblich bis zu weniger als 2% P heruntergehen, so ersieht man, daß die Grundlagen für diese quantitative Ermittlung sehr unsicher sind.

Für die P-Bestimmung in Phosphatiden eignet sich nach ERLANDSEN am besten die alkalimetrische Methode nach NEUMANN (3).

NERKING (4) fand, daß man Ovolecithin aus der Ätherlösung durch Zusatz von wenig konzentrierter alkoholischer $MgCl_2$-Lösung durch Aceton quantitativ fällen kann. Die unlöslichen Molybdänverbindungen eignen sich nach EHRENFELD (5) nicht zur quantitativen Bestimmung.

So weit als möglich durch Umfällen oder auch durch Ausfällung der Alkohollösung mit Cadmiumchlorid nach BERGELL (6) gereinigte Phosphatide sind meist als amorphe, hellgelbe, wachsartige Masse zu erhalten; selten ließen sich Phospholipoide in krystallinischer Form gewinnen. An der Luft färben sie sich durch Sauerstoffaufnahme dunkel (7); auch sind sie hygroskopisch. Durch die Benetzbarkeit mit Wasser und das höhere spezifische Gewicht sind diese Substanzen von den Fettsäureglyceriden scharf different. In Berührung mit Wasser zeigen die tropfigen Massen eigentümliche Quellungserscheinungen, die man schon längst von zerstörten Nervenmarkscheiden als „Myelinformen" kennt (8).

Die Lösungen der meisten Phosphatide sind optisch aktiv, und zwar, soweit untersucht, rechtsdrehend. Ovolecithin (ob auch andere Phosphatide ?) ist optisch anisotrop, sowohl als amorphes als auch krystallinisches Präparat. Die alkoholische Lösung wird durch Cadmiumchlorid, Platinchlorid, Bleiacetat und andere Metallsalze bei den meisten Phosphatiden gefällt; doch bestehen hierin Differenzen. Durch Eingießen der ätherischen Phosphatidlösung in viel Wasser erhält man leicht dauerhafte Emulsionen, bis zu 2% Kon-

---

1) E. WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *58*, 500 (1909). HEUBNER, Arch. exp. Pathol., *59*, 420 (1908). — 2) ERLANDSEN, Ztsch. physiol. Chem., *51*, 71 (1907). — 3) NEUMANN, Ebenda, *37*, 115; *43*, 32. FREUNDLER, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 1041 (1912). — 4) J. NERKING, Biochem. Ztsch., *23*, 89 (1908). C. VIRCHOW, Chem.-Ztg., *35*, 913 (1911). Zur Lecithinbestimmung auch COLLISON, Journ. Biol. Chem., *11*, 217 (1912). — 5) R. EHRENFELD, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 89 (1908). — 6) F. BERGELL, Ber. Chem. Ges., *33*, 2584 (1900). ULPIANI, Accad. Linc. Roma (5), *10*, 368 (1901). — 7) A. ERLANDSEN, Ztsch. physiol. Chem., *51*, 71 (1907). — 8) Vgl. E. SENFT, Pharm. Post, *40*, 265 (1907).

zentration, von echt hydrophilem Charakter [W. Koch, Porges und Neubauer (**1**): Diese Emulsoide sind stark oberflächenaktiv; erniedrigen die Grenzflächenspannung Wasser—Luft bis auf die Hälfte. Ihre Viscosität ist viel höher als jene des Wassers. Diffusion durch Gummimembranen ließ sich nicht nachweisen. Alkalien hellen diese Emulsionen auf, Säuren flocken, und zwar liegt das Flockungsoptimum im isoelektrischen Punkt (10^{-2} bis 10^{-4} $H^{\cdot}$-Konzentration (**2**)]. Phosphatidemulsionen zeigen anodische Konvection und sind Kolloide von elektronegativem Charakter (Höber). Zweiwertige Metallionen wirken sowohl bei den Emulsionen als auch bei den alkoholischen Lösungen stark fällend. Die Emulsionen sind bei den meisten Phosphatiden ebenso wie die festen Präparate und die Lösungen stark sauerstoffanziehend und oxydabel. Gegenwart von $FeCl_3$ steigert ihr Sauerstoffbindungsvermögen sehr (**3**).

Zum mikrochemischen Lecithinnachweis hat man sich der Unlöslichkeit der Phosphatide in Aceton bedient [Deflandre (**4**)], ferner mancher Farbstoffe, die angeblich wohl Lecithin, nicht aber Fett färben, wie Carmin, Gentianaviolett, Säurefuchsin, Methylgrün, Hämatoxylin nach Loisel (**5**). Man härtet mit Formalin, beizt mit Alaun, wäscht mit Alkohol und Aceton aus und färbt mit einem dieser Farbstoffe. Die Schwärzung der Phosphatide mit OsO_4 beruht auf der Gegenwart von Oleylresten [Halliburton (**6**)]. Zu bemerken ist, daß einzelne Phosphatide auch in Aceton löslich sind (**7**).

Die Hydrolyse der Phosphatide erfolgt durch verdünnte Säuren und Alkalien sehr leicht. Nach Erlandsen verseifen teilweise auch die fällenden Metallsalze $CdCl_2$ und $PtCl_4$ (Fettsäureabspaltung). Mit methylalkoholischer Salzsäure erfolgt Spaltung unter Methylesterbildung (Alkoholyse) (**8**). Die Produkte sind Glycerin, Phosphorsäure, Fettsäuren und Cholin.

Cholin, 1862 durch Strecker aus der Galle isoliert, 1868 durch Wurtz synthetisch aus Trimethylamin und Äthylenoxyd gewonnen, ist eine von Glykol ableitbare Ammoniumbase: Oxyäthyl-Trimethylammoniumhydroxyd:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ \quad > N \equiv (CH_3)_3 \\ OH \end{array}$$

Seine wässerige Lösung gibt beim Kochen Glykol und Trimethylamin. Cholin kommt nach vielen Erfahrungen (**9**) in verschiedenen Pflanzen-

1) W. Koch, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 183 (1903); Journ. Biol. Chem., *3*, 53 (1907). O. Porges u. E. Neubauer, Biochem. Ztsch., *7*, 152 (1907). J. H. Long u. Gephart, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 881 (1908). Schippers, Biochem. Ztsch., *40*, 189 (1912). — **2**) Lecithinemulsionen: Porges u. Neubauer, Koll. Ztsch., *5*, 193 (1909). H. Handovsky u. Wagner, Biochem. Ztsch., *31*, 32 (1911). J. Feinschmidt, Ebenda, *38*, 244 (1911). B. Kisch, Ebenda, *40*, 183 (1912). Boas u. Rosenbloom, Proc. Soc. Exp. Biol. New York, *8*, 132 (1911). Pascucci, Hofmeisters Beitr., *7*, 457 (1905) Fällung durch Ricin). — **3**) Thunberg, Skand. Arch. Physiol., *24*, 90 (1911). — **4**) C. Deflandre, Ztsch. wiss. Mikrosk., *21*, 77 (1904). — **5**) Loisel, Soc. Biol., *55*, 703 (1903). Vielleicht ist die Welmansche Reaktion mit Natriumphosphatmolybdat bei Fetten auf Lecithin zu beziehen: Seiler u. Verda, Chem. Zentr. (1903), *I*, 736. — **6**) W. D. Halliburton, Ergebn. d. Physiol., *4*, 82 (1905). — **7**) Vgl. Fränkel u. Pari, Biochem. Ztsch., *17*, 68 (1909). — **8**) A. Rollet, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 210 (1909). — **9**) Schulze, Ebenda, *12*, 414 (1888); *17*, 140, 193 (1892). K. Polstorff, Festschr. f. Wallach (1909), p. 569. Buschmann, Arch. Pharm., *249*, 1 (1911). Reuter, Ztsch. phys. Chem., *78*, 1 (1912). Yoshimura u. Trier, Ebenda, *77*, 290 (1912). Zur Chemie des Cholins: E. Schmidt, Lieb. Ann., *337*, 37 (1904). W. Cramer, Journ. of Physiol., *31*, 30 (1904). F. W. Schmidt, Ztsch. physiol. Chem., *53*, 428 (1907). Renshaw, Journ.

organen auch frei, nicht in Phospholipoidbindung vor, ohne daß man Grund genug hätte, es als Phosphatidspaltungsprodukt aufzufassen. STRUVE (1) unterscheidet von allgemein verbreiteten Cholinverbindungen noch wasserlösliche und wasserunlösliche Cholineiweißverbindungen, deren Existenz bei Pflanzen noch zu erweisen wäre.

TRIER (2) hat die sehr interessante Tatsache aufgefunden, daß der Amino-Äthylalkohol $CH_2OH \cdot CH_2NH_2$, oder Monaminoglykol sehr verbreitet unter den Spaltungsprodukten pflanzlicher und tierischer Lecithide auftritt. Dieser Stoff, von TRIER „Colamin" genannt, hängt gewiß mit der Genesis des Cholins zusammen und dürfte mit Fettsäure-Glycerophosphorsäure „Colaminlecithide" bilden, welche durch Methylierung in das gewöhnliche „Cholinlecithin" übergehen. Colamin geht schon bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl und methylalkoholischer Kalilauge in Cholin über.

Nach NJEGOVAN (3) soll das Phosphatid der Samen von Lupinus albus kein Cholin, sondern eine noch unbekannte Base mit 2 N-Atomen einschließen, das Vidin, $C_9H_{26}N_2O_2$. Doch hat TRIER gewichtige Gründe dafür beigebracht, daß es sich auch in diesem Falle nur um Cholin, mit Ammoniumsalzen verunreinigt, handelt (4).

Aus dem Cholin geht durch Oxydation und Wasserabspaltung die Trimethylaminoessigsäure oder das Betain hervor, welches nach seinem ersten Fundort, der Zuckerrübe, den Namen trägt. LIEBREICH (5) hat es aus Cholin künstlich dargestellt und seine Beziehungen zum Neurin, einer häufig im Tierreiche, aber noch nicht im Pflanzenreiche gefundenen Base, sichergestellt. Das Betain ist Oxyneurin.

Betain: $\begin{matrix} COO \\ CH_2 \end{matrix} \rangle N \equiv (CH_3)_3$ Neurin: $\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot\cdot \\ CH \\ OH \end{matrix} \rangle N \equiv (CH_3)_3$

Neurin erhält man leicht bei der Säurehydrolyse von Lecithin durch Veränderung des Cholins.

Auch Betain ist ein häufiges Vorkommnis in Pflanzen (6), wo es sich offenbar vom Cholin herleitet. Das Cholin ist sehr hygroskopiscn und hat stark basische Eigenschaften. Bei der Darstellung aus Pflanzenmaterial (7) fällt man nach SCHULZE am besten das Wasserextrakt (wobei man die Beimengung unzersetzter Phosphatide vermeidet) entweder mit Bleiacetat

---

Amer. Chem. Soc., *32*, 128 (1910); *34*, 1615 (1912). BLANCHETIÈRE, Soc. Biol., *68*, 169 (1910). K. A. HOFMANN u. HÖBOLD, Ber. Chem. Ges., *44*, 1766 (1911). P. RONA, Abderhaldens biochem. Handlexikon, *4*, 828 (1911).

1) H. STRUVE, Lieb. Ann., *330*, 374 (1903). — 2) G. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 383 (1911); *76*, 496 (1912); *80*, 409 (1912). — 3) VL. NJEGOVAN, Ebenda, *76*, 1 (1911). — 4) TRIER, Einfache Pflanzenbasen usw. (1912), p. 96. — 5) O. LIEBREICH, Ber. Chem. Ges., *2*, 13, 167 (1869); *3*, 761 (1870). — 6) Vgl. C. SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *3*, 155 (1870). LIEBREICH, Ebenda, p. 161. HUSEMANN, Arch. Pharm., *3*, 216 (1875), zeigte die Identität des Lycin aus Lycium mit Betain. SCHULZE u. URICH, Versuchsstat., *18*, 409 (1875). FRÜHLING u. SCHULZ, Ber. Chem. Ges., *10*, 1070 (1877). RITTHAUSEN u. WEGER, Journ. prakt. Chem., *30*, 32 (1884). STANEK, Chem. Zentr. (1902), *I*, 1050; (1903), *II*, 24. WILLSTÄTTER, Ber. Chem. Ges., *35*, 2700 (1902). ANDRLIK, Chem. Zentr. (1904), *II*, 309. Betain: A. VELICH, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *29*, 14, 205, 410 (1904). K. ANDRLIK, Ebenda, *28*, 404. STANEK, Ebenda, p. 578; *34*, 297 (1909). SCHULZE u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 46 (1910). STOLTZENBERG, Ztsch. Ver. deutsch. Zuckerindustr., *62*, 440 (1912); Ber. Chem. Ges., *45*, 2248 (1912). Über Neurin: GULEWITSCH, Ztsch. physiol. Chem., *26*, 175 (1898). — 7) E. SCHULZE, Ebenda, *60*, 155 (1909); *67*, 46 (1910); Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 522 (1910). KAUFFMANN u. VORLÄNDER, Ber. Chem. Ges., *43*, 2735 (1910).

oder mit Phosphorwolframsäure. Cholin, Betain (und das zu erwähnende Trigonellin) werden nicht durch Blei, wohl aber durch Phosphorwolframsäure gefällt. Beim Bleiverfahren wird das Filtrat von der Bleifällung mit H_2S entbleit, der Verdampfungsrückstand sodann mit Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Sublimatlösung gefällt. Beim anderen Verfahren zerlegt man den Phosphorwolframniederschlag mit Baryt, verdampft nach Abstumpfung des Alkali, zieht den Rückstand mit heißem Alkohol aus und fällt wie oben mit $HgCl_2$. Die Quecksilberdoppelverbindungen der Basen werden aus heißem Wasser umkrystallisiert und mit H_2S zerlegt. Nach Trennung vom Sulfid und Eindampfen gewinnt man Cholinchlorhydrat durch Auslaugen mit kaltem absolutem Alkohol. Im Rückstand bleibt Betain, eventuell Trigonellin. Die Identifizierung geschieht durch die Chloroplatinate oder Chloraurate. Cholingoldchlorid hat 44,43% Au. STANĚKs Verfahren der Fällung durch Kaliumtrijodid scheint weniger empfehlenswert zu sein (**1**).

Es wurde vermutet, daß in manchen Phosphatiden das Betain an die Stelle des Cholins tritt (**2**) und nach SCHULZE und PFENNIGER (**3**) sollte dies beim Phosphatid aus Hafermehl der Fall sein. Doch zweifelt TRIER daran, daß Betain jemals in Lecithiden gebunden vorkommt. In der Tat ist Betain, so allgemein Cholin gefunden wird, nur eine sporadische Erscheinung im pflanzlichen Stoffwechsel.

Nach den Erfahrungen von E. SCHULZE und von STANĚK ist in manchen Pflanzenorganen (z. B. Samen von Pisum, Trigonella) das Betain durch eine von der Nicotinsäure ableitbare Base von analogem Bau, das Trigonellin vertreten, welche auch analytisch sich ähnlich verhält. Trigonellin ist ein Methylbetain der Nicotinsäure:

```
                                                       CH
             CH2—CO                              CH ⁄    ⁀ C——————CO
Betain ist   |     |      Trigonellin ist           |      ||        |
             N—————O                             CH ⁀    ⁄ CH        |
             |||                                       N————————————O
             (CH3)3                                    |
                                                       CH3
```

Weiteres über diese den Pyridinbasen zuzurechnende Substanz vgl. Bd. II. Betain scheint immer zu fehlen, sobald Trigonellin vorkommt. Mit Phosphatiden hängt Trigonellin wohl nicht zusammen.

Ähnliches gilt von dem in beschränkterer Verbreitung vorkommenden Stachydrin (**4**), welches als Methylbetain der Methylpyrrolidincarbonsäure (Hygrinsäure) aufzufassen ist:

```
      CH2  CH——————CO
       |————|        |
     CH2\   /CH2     |
          N——————————O
         / \
      CH3   CH3
```

Auch in tierischen Phospholipoiden scheint Cholin die häufigste N-hältige Gruppe darzustellen. Sonst ist nur Neurin in einigen Fällen an-

---

1) V. STANĚK, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 334 (1906); *46*, 280 (1905); *47*, 83 (1906). A. KIESEL, Ebenda, *53*, 215 (1907). — **2**) STANĚK, Ebenda, *48*, 343 (1906). V. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *20*, 3201 (1887). SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *20*, 113 (1898). — **3**) E. SCHULZE u. U. PFENNINGER, Ztsch. physiol. Chem., *71*, 174 (1911). — **4**) Vgl. E. SCHULZE u. G. TRIER, Ebenda, *67*, 59 (1910).

gegeben; bei vielen Phospholipoiden aus dem Tierreich ist die basische N-hältige Gruppe noch nicht definierbar.

Mc Lean (1) meint, daß im Ovolecithin wahrscheinlich noch ein anderes N-hältiges Radikal (Aminosäurerest?) vorhanden sei. Die von Kutscher (2) im Fleischextrakt gefundenen Homologen des Cholins (Novain, Oblitin) scheinen mit Phospholipoiden nicht in Beziehung zu stehen.

Mit einer einzigen fraglichen Ausnahme (Phosphatid aus der Wurzel von Daucus Carota) kommt bei vegetabilischen Phospholipoiden nur ein Cholinrest auf ein Molekül. Man nimmt gewöhnlich an, daß dieser Cholinrest an einen Phosphorsäurerest gebunden ist, der seinerseits mit Glycerin verbunden steht [Diakonow, Strecker (3)]; doch geschieht die Abspaltung des Cholins nach Malengreau (4) nicht nach Art eines Phosphorsäureesters. Langheld (5) stellte einen Phosphorsäure-Äthyl-Cholinester künstlich dar, welcher das Cholin in der bei Lecithin angenommenen Bindung enthält. Nach Spaltung dieser Bindung läßt sich Cholin auch durch die Florencesche Reaktion (6) nachweisen: Entstehung braunschwarzer feiner Kryställchen beim Behandeln einer auf dem Objektträger eingetrockneten Probe mit starker Jodjodkaliumlösung (2 Teile Jod, 6 Teile KJ auf 100 H_2O). Neurin, Betain, Muscarin, aber auch Purinbasen geben dieselbe Reaktion. Cholin liefert dieselbe rote Alloxanreaktion (mit Alloxan eingedampft) wie Eiweiß (7).

Vielleicht treten an Stelle des Cholins in manchen Phospholipoiden Metalle. Burow (8) berichtet über ein eisenhältiges Lipoid aus Milzsubstanz. Agfa-Lecithin (9) des Handels gibt nach eigenen Beobachtungen deutliche Eisenreaktion, die aber auch auf Gegenwart anderer organischer Fe-Verbindungen beruhen kann.

Wie schon erwähnt, liefern die Phospholipoide meistens Glycerylphosphorsäure bei der Hydrolyse, wie Gobley beim Ovolecithin zuerst feststellte. Pelouze hat eine solche Verbindung zuerst durch Erhitzen von Glycerin mit H_3PO_4 auf 180° synthetisch dargestellt (10). Dieses Präparat ist jedoch nicht identisch mit der aus Ovolecithin darstellbaren Glycerylphosphorsäure. Die Formel für den Glycerinphosphorsäureester kann nämlich eine symmetrische oder eine asymmetrische sein:

---

1) Mac Lean, Biochem. Journ., *4*, 240 (1909). — 2) Kutscher, Zentr. Physiol. (1905), p. 504; Ztsch. physiol. Chem., *48*, 331 (1906). Malengreau u. Lebailly, Ebenda, *67*, 35 (1910). Berlin, Ztsch. Biol., *57*, 1 (1911). — 3) Diakonow, Zentr. med. Wiss. (1868), p. 438. Strecker, Lieb. Ann., *148*, 77 (1868). E. Gilson, Ztsch. physiol. Chem., *12*, 585 (1888). Hundeshagen, Journ. prakt. Chem., *28*, 219 (1883). — 4) F. Malengreau u. G. Prigent, Ztsch. physiol. Chem., *77*, 107 (1912). — 5) K. Langheld, Ber. Chem. Ges., *44*, 2076 (1911). — 6) H. Struve, Ztsch. analyt. Chem., *39*, 1 (1900). — 7) Cholinproben: Rosenheimer, Journ. of Physiol., *33*, 220 (1905). Halliburton, Ergebn. d. Physiol., *4*, 68 (1905). Quantitative Gewinnung von Cholin aus Lecithin: Moruzzi, Ztsch. physiol. Chem., *55*, 352 (1908). Maclean, Ebenda, p. 360. — 8) R. Burow, Biochem. Ztsch., *25*, 165 (1910). W. Glikin, Ber. Chem. Ges., *41*, 910 (1908). — 9) Agfa-Lecithin: Altschul, Biochem. Ztsch., *45*, 505 (1912). — 10) Pelouze, Journ. prakt. Chem., *36*, 257 (1845). Über Glycerinphosphorsäure: Portes u. Prunier, Journ. Pharm. et Chim. (5), *29*, 393 (1894). Delage u. Gaillard. Chem. Zentr. (1896), *II*, 125. Adrian u. Trillat, Journ. Pharm. et Chim. (6), *6*, 481 (1897); *7*, 163, 225 (1898); Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 263 (1898); Compt. rend., *126*, 1215 (1898). Imbert u. Belugou, Ebenda, *125*, 1040 (1897). A. Astruc, Journ. Pharm. et Chim. (6), *7*, 5 (1898). Falières, Ebenda, p. 234. A. Lumière u. Perrin, Compt. rend., *133*, 643 (1901). Carré, Ebenda, *138*, 47 (1904). Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc. Lond., *87/88*, 249 (1905). Ilijn, Biochem. Zentr., *5*, 534 (1906). Tutin u. Hann, Transact. Chem. Soc., *89* (1906). Self, Pharm. Journ. (4), *26*, 627 (1908).

I. symmetrisch	II. asymmetrisch.
CH_2OH	CH_2—O— Phosphorsäurerest
|	|
CH—O— Phosphorsäurerest	CHOH
|	|
CH_2OH	CH_2OH

Der nach Formel II gebaute Ester enthält ein asymmetrisches C-Atom. WILLSTÄTTER und LÜDECKE(**1**) haben in der Tat gefunden, daß bei der Barytverseifung von Lecithin linksdrehende Glycerylphosphorsäure entsteht, und daß die Annahme von ULPIANI(**2**), wonach für die Glycerylphosphorsäure aus Lecithin Formel II anzunehmen ist, zu Recht besteht. Ovolecithin ist nach ULPIANI rechtsdrehend, weswegen dieser Forscher die asymmetrische Glycerylphosphorsäure im Lecithin annahm; doch könnte noch Asymmetrie durch differente Fettsäurereste hervorgerufen werden. Die Glycerylphosphorsäuren werden schon beim Erhitzen mit Wasser verseift. Die Hydrolyse ist wahrscheinlich auch durch tierische Gewebsfermente möglich(**3**). Glycerylphosphorsaurer Kalk ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem, und scheidet sich beim Kochen als glänzende Blättchen aus. Das Zinksalz enthält 15,97% Zn.

Während man früher die Glycerylphosphorsäure für einen nie fehlenden Konstituenten des Lecithinmolekels gehalten hatte, kennt man bereits derzeit glycerinfreie Phospholipoide, wenigstens tierischer Herkunft [Carnaubon aus Rinderniere, nach DUNHAM und JACOBSON(**4**)], wo das Glycerin durch Galactose vertreten ist). Es ist nicht ausgeschlossen, daß es auch derartige vegetabilische Phospholipoide gibt.

Die Nachforschungen von SCHULZE, WINTERSTEIN und deren Schülern(**5**) haben erwiesen, daß die pflanzlichen Phospholipoide in den meisten Fällen Kohlenhydrate einschließen, und SCHULZE hat vorgeschlagen, die kohlenhydrathältigen Phosphatide als „Glucophosphatide" zusammenzufassen.

Doch ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß nur Gemenge von Lecithiden und Cerebrosiden vorliegen (TRIER). Durch solche Beimischungen erweist sich der Phosphorgehalt vieler vegetabilischer Phosphatidpräparate viel niedriger als der Wert, welcher sich aus der Formel der DIAKONOWschen Distearyl-Cholin-Glycerylphosphorsäure, dem einfachsten Lecithinschema, berechnet. Während Präparate aus Samen von Vicia und Lupinus P-Werte von 3,67% und 3,69% ergeben (es berechnet sich für Dioleyllecithin 3,86%, für Distearyllecithin 3,84%, für Dipalmityllecithin 4,12% P), sinkt der P-Gehalt von Cerealienphosphatiden auf etwa 1,5—2,6%, bei Castanea auf 2,63%, Aesculus auf 2,46% P. Hingegen hatte ein Präparat von Pinus Cembra 3,6% P und ließ kein Kohlenhydrat nachweisen. Beim Kochen mit 6%

---

1) WILLSTÄTTER u. LÜDECKE, Ber. Chem. Ges., *37*, 3753 (1904). — **2**) ULPIANI, Gazz. chim. ital., *31*, II, 47 (1901). — **3**) GROSSER u. HUSLER, Biochem. Ztsch., *39*, 1 (1912). Über die Hydrolyse noch E. MALENGREAU u. PRIGENT, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 68 (1911). P. CARRÉ, Compt. rend., *154*, 220 (1912); *155*, 1520 (1912). CONTARDI, Gazz. chim. ital., *42*, II, 270 (1912). ROGIER u. FIORE, Bull. Sci. Pharm., *20*, 7 (1913). A. GRÜN, Ber. Chem. Ges., *45*, 3358 (1912). — **4**) DUNHAM u. JACOBSON, Journ. Biol. Chem., *4*, 297; Ztsch. physiol. Chem., *64*, 302 (1910). H. MACLEAN, Journ. of Physiol., *45*, III (1912). — **5**) E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *52*, 54 (1907); *55*, 338 (1908). WINTERSTEIN u. HIESTAND, Ebenda, *47*, 496 (1906). HIESTAND, Beitr. z. Kenntn. d. pflanzl. Phosphatide, Dissert. (Zürich 1906). WINTERSTEIN u. HIESTAND, Ztsch. physiol. Chem., *54*, 288 (1908). WINTERSTEIN u. SMOLENSKI, Ebenda, *58*, 506 (1909). WINTERSTEIN u. STEGMANN, Ebenda, p. 502, 527. SMOLENSKI, Ebenda, p. 522. WIRTGEN u. KELLER, Arch. Pharm., *244*, 3 (1906).

H_2SO_4 lieferte ein Phosphatidpräparat aus Weizen 16% reduzierenden Zucker. Man darf wegen der Zersetzlichkeit der Kohlenhydratgruppen in alkalischer Lösung bei diesen Untersuchungen die sonst bevorzugte Verseifung der Phosphatide mit $Ba(OH)_2$ nicht anwenden. Nach WINTERSTEIN können verschiedene Kohlenhydratgruppen in Phosphatiden vorkommen; d-Glucose, Galactose, Pentosen und Methylpentosen wurden in einzelnen Fällen nachgewiesen. Der Gesamtgehalt an Kohlenhydraten belief sich bei den von HIESTAND untersuchten Phosphatidpräparaten (Triticum, Avena, Lupinus) auf 13—20%. Bisher hat man die Kohlenhydratgruppen bemerkenswerterweise stets neben Glycerylphosphorsäure unter den Spaltungsprodukten pflanzlicher Phosphatide gefunden. Bei tierischen Phospholipoiden sind Kohlenhydratgruppen gleichfalls sehr verbreitet, z. B. beim Jecorin d-Glucose (1), in anderen Fällen Galactose, vielleicht auch Aminogalactose (2) oder Pentose.

Was endlich die Fettsäurereste anbetrifft, die regelmäßig in Phosphatiden vorhanden sind, so haben SCHULZE und LIKIERNIK (3) in ihren Lecithinpräparaten Ölsäure und feste Fettsäuren nachgewiesen; letztere dürften teils Palmityl-, teils Stearylgruppen sein. Es ist wahrscheinlich, doch noch nicht sichergestellt, daß Mischglyceride unter den Phosphatiden vorkommen. Nach dem Cadmiumverfahren gewann ULPIANI (4) ein Ovolecithin, dessen Fettsäuren zu 91,5% aus Oleinsäure bestanden, neben Stearinsäure; COUSIN (5) fand aber in einem Ovolecithin auch noch Palmitinsäure und Linolsäure. Linolsäure wurde noch gefunden im tierischen Cuorin aus Herzmuskulatur (6). Carnaubasäure, Stearinsäure und Palmitinsäure wurden erhalten aus dem Carnaubon (Rinderniere) (2), Myristinsäure aus dem Vesalthin im Rinderpankreas, welches auch acetonlöslich ist (7). Für die Feststellung der Fettsäurereste in Lecithiden eignet sich besonders die Überführung in Ester durch Alkoholyse mit methylalkoholischer Salzsäure (8). Auch die Hydrogenisation durch Palladiumkatalyse ist nach PAAL (9) vorteilhaft, da man ein festes krystallinisches Hydrolecithin gewinnt, welches nur mehr gesättigte Fettsäuren einschließt. Diese Versuche werden es voraussichtlich gestatten, je nach der Art der Fettsäuren verschiedene Lecithide in ihren Gemengen zu unterscheiden.

Ob Cholesterin, welches WINTERSTEIN und SMOLENSKI im Weizenmehl-Phosphatid fanden, ein Konstitutionsbestandteil von Phospholipoiden ist, möchte ich bezweifeln.

Die Jodzahl wurde für Ovolecithin mit 96—102 bestimmt, was mit der Annahme in Einklang steht, daß reichlich Ölsäure darin vorkommt.

Es wurde schon erwähnt, daß das natürliche Ovolecithin rechtsdrehend optisch aktiv ist, was sich durch die asymmetrische Glycerylphosphorsäureformel erklären läßt (ULPIANI, WILLSTÄTTER). Es ist auch gelungen, durch Einwirkung höherer Temperatur aus Agfalecithin die optisch inaktive racemische Form herzustellen, und aus dieser durch fermentative elektive Spaltung zu der bisher unbekannten linksdrehenden Modifikation

---

1) A. BASKOFF, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 395 (1908); *61*, 426 (1909). — 2) Hierzu DUNHAM u. JACOBSON, Ebenda, *64*, 302 (1910). LINNERT, Biochem. Ztsch., *26*, 41 (1910). — 3) SCHULZE u. LIKIERNIK, Ztsch. physiol. Chem., *15*, 413 (1891). — 4) C. ULPIANI, Acc. Linc. Roma (5), *10*, 421 (1901). — 5) H. COUSIN, Compt. rend., *137*, 68 (1903). — 6) A. ERLANDSEN, Ztsch. physiol. Chem., *51*, 71 (1907). — 7) S. FRÄNKEL u. PARI, Biochem. Ztsch., *17*, 68 (1909). — 8) FOURNEAU u. PIETTRE, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 805 (1912). — 9) C. PAAL, Ber. Chem. Ges., *46*, 1297 (1913).

zu gelangen (**1**), was allerdings mit möglichst reinen Phosphatidpräparaten zu wiederholen wäre. Das DIAKONOW-STRECKERsche Formelbild für Distearyllecithin ist:

$$
\begin{array}{l}
CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \\
\cdot \\
CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \qquad\qquad\quad OH \\
\cdot \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; \cdot \\
CH_2 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot (CH_3)_3
\end{array}
$$

Darin kann die Stearinsäure offenbar durch verschiedene gesättigte und ungesättigte Säurereste ersetzt werden. Da HIESTAND das Molekulargewicht für Ovolecithin mit 1446 bestimmte, so wäre diese Formel zu verdoppeln. Cerealienphosphatid hat nach diesem Forscher ein viel höheres Molekulargewicht (etwa 2200).

Über die physiologischen Funktionen der Phospholipoide sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, welche sich zum Teil noch experimentell prüfen lassen werden. OVERTON (**2**) hält es für möglich, daß die Phosphatide zu jenen Bestandteilen der Plasmahaut gehören, welche die diosmotischen Qualitäten derselben bestimmen. KOCH (**3**) hat die Bedeutung der Phosphatide als Bildner von Niederschlagsmembranen in den Plasmakolloiden hervorgehoben und gezeigt, daß man die Lecithinfällung durch $CaCl_2$ mittels NaCl verhindern kann. Vielfach wurden sodann die Phospholipoide mit Enzymreaktionen (als Aktivatoren) und mit Immunoreaktionen (als Komplemente) in Beziehung gebracht (**4**). Die Sauerstoffabsorption durch Phosphatide legt es nahe an Beziehungen zur vitalen Oxydation in der Atmung zu denken, und diesbezüglich hat PALLADIN (**5**) bemerkenswerte Ideen geäußert; bei der Abtötung von Weizenkeimlingen schädigen gerade jene Stoffe die Atmungsenergie am meisten, welche Phosphatide leicht entziehen. STOKLASA (**6**) brachte die Phosphatide in Zusammenhang mit der Chlorophyllfunktion; doch ist es seither unsicher geworden, welche Rolle Phosphatiden beim Aufbau der Chloroplasten zukommt. Zu erwähnen ist endlich die Annahme von O. LOEW (**7**), daß die Verbrennung der höheren Fettsäuren in Form von Lecithin stattfinde. Da bei der normalen Keimung am Licht das Lecithin stetig mit dem Heranwachsen der Pflanzen zunimmt (MAXWELL (**8**), STOKLASA), so könnte nur eine dauernde Neubindung und ein gleichzeitiger oxydativer Zerfall von Fettsäuren im Spiele sein, und die Phosphatide sind keineswegs als trophoplastische Zellsubstanzen wie die Fette aufzufassen. Es ist behauptet worden, daß gewisse thermolabile Lipoide als Nahrungsbestandteile von Tieren unentbehrlich wären (**9**).

---

1) P. MAYER, Biochem. Ztsch., *1*, 39 (1906). Versuche zur Synthese von Lecithin: A. GRÜN u. KADE, Ber. Chem. Ges., *45*, 3367 (1912). — **2**) E. OVERTON, Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich, *44*, 88 (1899); Jahrb. wiss. Botan., *34*, 669 (1900); Ztsch. physikal. Chem., *22*, 189 (1897). — **3**) W. KOCH, Ztsch. physiol. Chem., *63*, 432 (1909). — **4**) M. KORSAKOW, Biochem. Ztsch., *28*, 121 (1910). J. BANG, Ergebn. d. Physiol., *8*, 463 (1909). PROWAZEK, Biolog. Zentr., *28*, 383 (1908). TERROINE, Biochem. Ztsch., *35*, 506 (1911). — **5**) W. PALLADIN, Ber. Botan. Ges., *28*, 120 (1910). J. NERKING, Intern. Beitr. Pathol. u. Ther. d. Ernährungsstörungen, *III*, 4 (1912). — **6**) J. STOKLASA, Ber. Chem. Ges., *29*, 2761 (1896); Ztsch. physiol. Chem., *25*, 398 (1898); Sitz.ber. Wien. Ak., *104*, I (1896). Die in der letztgenannten Arbeit angeführten Versuche, welche die Resorption von Lecithin durch Wurzeln in Wasserkultur beweisen sollen, sind nicht einwandfrei, indem die Resorption von P-hältigen Spaltungsprodukten des Lecithins nicht ausgeschlossen war. — **7**) O. LOEW, Biolog. Zentr., *11*, 269 (1891). — **8**) W. MAXWELL, Just Jahresber. (1890), *I*, 46; Amer. Chem. Journ., *13*, 16, 428 (1891). — **9**) W. STEPP, Ztsch. f. Biolog., *59*, 366 (1912).

§ 2.

Lecithide in Samen.

E. Schulze und seine Schüler (1) haben eine große Zahl einschlägiger analytischer Daten geliefert, gewonnen durch Bestimmung der ätherlöslichen Phosphorsäure als Pyrophosphat und Multiplikation dieser Gewichtszahl mit dem Faktor 7,2703:

Zea mays, gelb	0,25%	Lupinus luteus	1,55—1,59%
„ „ weiß	0,28	Vicia sativa	1,22—0,74
Triticum vulgare	0,65	„ Faba	0,81
„ Keim allein	1,55	Lens esculenta	1,20
Secale cereale	0,57	Pisum sativum	1,23
Hordeum distichum	0,74	„ „ unreif	0,50
Cannabis sativa	0,88	Glycine hispida	1,64
Fagopyrum esculentum, geschält	0,47	Linum usitatissimum	0,88
Papaver somniferum	0,25	Sesamum indicum	0,56
		Cucurbita Pepo, geschält	0,43
		Helianthus annuus, geschält	0,44

Nach Merlis enthalten an „Lecithin“:

Kiefer	0,49 %	Buchweizen	0,53 %
Fichte	0,27	Blaue Lupine, geschält I	2,19
Weißtanne	0,11	„ „ „ II	2,20
Mais	0,25	Gelbe Lupine	1,64
Weizen	0,43	Wicke	1,09
Gerste	0,47	Erbse	1,05
Hanf	0,85	Lein	0,73

v. Bittó (2), welcher das Material oftmals mit Methylalkohol auskochte, gibt teilweise höhere Zahlen an:

Zea Mays, gelb	0,48%	Lupinus luteus	2,09%
Triticum vulgare	0,49	Vicia sativa	1,78
Secale cereale	0,68	Glycine hispida	2,03
Hordeum vulgare	0,68	Capsicum annuum	1,85

Hingegen gibt Riegel (3) für Glycine hispida nach Methylalkoholextraktion nur 0,15% Lecithin an. Man entnimmt diesen Daten, daß die Leguminosensamen am meisten, bis über 1,5%, an Phosphatiden enthalten; von den ölreichen Samen sind jene von Cannabis und Linum die phosphatidreichsten, noch mehr die von Capsicum; andere Ölsamen führen nicht mehr Phosphatid als die Getreidearten. Neuere Analysen stimmen mit diesen Angaben überein.

---

1) Schulze u. Frankfurt, Landw. Versuchsstat., *43*, 307 (1894). Merlis u. Schulze, Ebenda, *48*, 203 (1897). Schulze, Ebenda, *67*, 57 (1907). Hiestand, l. c., p. 62. — 2) B. v. Bittó, Ztsch. physiol. Chem., *19*, 489 (1894). Vgl. ferner auch die Bestimmungen von Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend., *103*, 388. Schlagdenhauffen u. Reeb, Ebenda, *135*, 205 (1902). Auch A. Stellwag, Versuchsstat., *37*, 135 (1890), wo jedoch auffällig hohe Werte angegeben werden. — 3) M. Riegel, Pharm. Ztg., *55*, 428 (1910).

Beta, geschält	0,46% Phosphatid	STROMER und FALLADA, Chem. Zentr. (1906) *I*, 1440.
Pinus Cembra L. . . .	0,99%	E. SCHULZE, l. c. 1907.
Carya olivaeformis . .	0,5 %	DEILER und FRAPS, Amer. Chem. Journ., *43*, 90 (1910).
Salvia nilotica	0,46%	A. PARROZZANI, Ann. Staz. Sper. Rom., *3*, 77 (1910).

Die Meinung von STOKLASA (**1**), daß der Phosphatidgehalt eiweißreicher Samen größer sei als der Gehalt bei eiweißärmeren Samen, ist im allgemeinen richtig:

	Fett	Lecithin	Eiweiß
Triticum vulgare	1,85	0,65	12,04
Zea Mays	4,36	0,28	9,12
Fagopyrum esculentum, geschält .	1,90	0,47	10,18
Pisum sativum	1,89	1,23	23,15
Vicia Faba	1,68	0,81	25,31
Lupinus luteus	4,38	1,59	38,25
Glycine hispida	14,03	1,64	32,18
Linum usitatissimum.	33,64	0,88	22,57
Papaver somniferum	40,79	0,25	19,53
Cannabis sativa	32,58	0,88	18,23
Helianthus annuus	32,26	0,44	14,22

TRIER (**2**) versucht, diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären, daß die Säuren der Proteinstoffe und die Alkoholgruppen der Lecithide nach der CANNIZZAROschen Reaktion gleichzeitig aus Aldehydgruppen hervorgehen.

Von Bedeutung ist es gewiß, daß die Keime von Samen viel mehr Phosphatid enthalten als das Nährgewebe. Es wird sich auch in Hinkunft empfehlen, den Phosphatidgehalt für Embryo und Endosperm gesondert zu bestimmen. Weizenkeime enthalten mehr als doppelt so viel Phosphatid als Weizenendosperm. Für Oryza geht dasselbe aus den Angaben von BERNARDINI (**3**) hervor. Solche Befunde machen es unwahrscheinlich, daß die Phosphatide bloße Fettbegleiter sind und lenken die Aufmerksamkeit auf ihre Rolle beim Aufbau des Cytoplasmas. Sowohl Cholin als Betain kommen im Samen präformiert vor; daß sie nicht erst bei der Präparation entstehen, hat SCHULZE speziell nachgewiesen (**4**).

Cholin ist ganz allgemein verbreitet und wurde u. a. aufgefunden in den Samen von Fagus silvatica („Fagin" von HERBERGER 1833), Gossypium (BÖHM), Strophanthus (THOMS), Humulus (GRIESS und HARROW), Blütenköpfchen der Artemisia Cina (JAHNS), Samen von Lupinen, Soja, Cucurbita, Vicia (E. SCHULZE), nach JAHNS in Cannabis, Trigonella foenum graecum, Arachis, Lens, Robinia, Lathyrus, ferner Areca Catechu und Pimpinella Anisum; in Weizenkeimen und in Malz gefunden durch SCHULZE und FRANKFURT in Kakaosamen und Paullinia sorbilis durch POLSTORFF (**5**). Da nach

1) J. STOKLASA, Sitz.ber. Wien. Ak., *104*, I, 617 (1896). — **2**) G. TRIER, Die einfachen Pflanzenbasen usw. (Berlin 1912), p. 33. — **3**) L. BERNARDINI, Atti Accad. Linc. Roma (5), *21*, I, 283 (1912). — **4**) E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *15*, 140 (1891). SCHULZE u. TRIER, Ebenda, *81*, 53 (1912). — **5**) BÖHM, Arch. exp. Pathol., *19*, 60, 87. H. THOMS, Ber. Chem. Ges., *31*, III (1898). P. GRIESS u. G. HARROW, Ebenda, *18*, 717 (1885). E. JAHNS, Ebenda, *26*, II, 1493 (1893). E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 365 (1887); *12*, 405, 414 (1888); *17*, 193 (1892); Ber. Chem. Ges., *22*, 1827 (1889); Landw. Versuchsstat., *46*, 383 (1895). JAHNS, Ber. Chem. Ges., *18*, 2520 (1887); *23*, 2972 (1890); Arch. Pharm., *235*, 151 (1897). SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. Chem. Ges., *26*, 2151 (1893). SCHULZE, FRANKFURT u. WINTERSTEIN, Landw. Versuchsstat., *46*, I (1895). K. POLSTORFF, Festschr. f. Wallach (1909), p. 569.

den Ergebnissen der Untersuchung von TRIER (1) auch der Aminoäthylalkohol ein häufiger Begleitstoff der Phosphatide ist, so begegnen wir in diesen Substanzen unzweifelhaften Nebenprodukten des Lecithinstoffwechsels. Betain, dessen natives sporadisches Vorkommen durch RITTHAUSEN (2) in den Samen von Vicia, Cicer, Lathyrus, Gossypium, Artemisia Cina, durch SCHULZE und TRIER (3) in jenen von Helianthus annuus, durch STANĚK (4) bei Beta und Amarantus durch POLSTORFF in Cola konstatiert wurde, ist wohl als oxydatives Abbauprodukt des Cholins zu deuten. Als Begleiter der Cerealienphosphatiden fanden WINTERSTEIN und SMOLENSKI (5) außer Cholin das Trigonellin auf, welches seither auch in Coffeasamen entdeckt worden ist (6). Auch die Nicotinsäure in Reiskleie (7) deutet auf Trigonellin hin.

Da SCHLAGDENHAUFFEN und REEB (8) in der Asche des Petrolätherextraktes von Samen häufig etwas Calcium- und Manganphosphat fanden, ist es nicht unmöglich, daß in komplexen Phosphatiden das Cholin teilweise durch die genannten Metallbasen substituiert ist.

WINTERSTEIN mit seinen Mitarbeitern hat ausführlich gezeigt, daß die meisten Samenphosphatidpräparate erhebliche Mengen Kohlenhydratgruppen einschließen (9). Ein durch WINTERSTEIN und STEGEMANN aus Lupinus albus dargestelltes Phosphatid von 3,62% P-Gehalt gab bei der Spaltung mit H_2SO_4 Galactose neben anderen Hexosen. Das von HIESTAND aus Lupinus luteus gewonnene Präparat scheint Pentosenreste enthalten zu haben. Phosphatid aus Weizenmehl, oder besser das Gemisch verschiedener Phosphatide, das man aus diesem Material erhält (SMOLENSKI versuchte dieses Gemisch zu fraktionieren) ergab gleichfalls Reaktionen, die auf Hexosen, Pentosen, vielleicht auch Methylpentosenreste hindeuten. Eine der SMOLENSKIschen Phosphatidfraktionen aus Weizenkeimen war fest und ließ sich krystallinisch abscheiden, eine andere bildete eine ölige Flüssigkeit.

Während der Samenreife ändert sich der prozentische Phosphatidgehalt der Samen. In unreifen Samen fanden SCHULZE und FRANKFURT (10) 0,5 % Phosphatid, in reifen Samen 1,23 %. Unreife Samen von Juglans nigra enthalten aber nach MC CLENAHAN (11) prozentisch mehr Phospholipoide als reife Samen.

Bei der normalen Keimung im Lichtgenusse vermehrt sich, wie zuerst MAXWELL (12) feststellte, der Phosphatidgehalt noch weiter. Bei Phaseolus stellte sich das Verhältnis des Phosphatids in ungekeimten Samen zu Keimlingen wie 100 : 159. STOKLASA (13) fand in ungekeimten Rübensamen 0,45 % Phosphatid, während 5tägige Keimlinge in nährstoff-

---

1) G. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 383 (1911); *76*, 496 (1912). — 2) RITTHAUSEN u. WEGER, Journ. prakt. Chem., *30*, 32 (1884). MAXWELL, Amer. Chem. Journ., *93*, 469. — 3) E. SCHULZE u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 258 (1911). — 4) VL. STANĚK, Ebenda, *72*, 402; *75*, 262 (1911). STANĚK u. DOMIN, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *34*, 297 (1909). — 5) WINTERSTEIN u. SMOLENSKI, Ebenda, *58*, 506 (1909). — 6) POLSTORFF, l. c. K. GORTER, Lieb. Ann., *372*, 237 (1910). — 7) U. SUZUKI u. MATSUNAGA, Journ. Agric. Coll. Tokyo, *5*, 59 (1912). — 8) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Compt. rend., *135*, 205 (1902). — 9) WINTERSTEIN u. HIESTAND, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 496 (1906); *54*, 288 (1908). WINTERSTEIN u. STEGEMANN, Ebenda, *58*, 502 (1909); mit SMOLENSKI, Ebenda, p. 506, 522; mit STEGEMANN, Ebenda, p. 527. HIESTAND, Diss. (Zürich 1906). — 10) SCHULZE u. FRANKFURT, Landw. Versuchsstat., *43*, 307 (1894). — 11) F. M. MC CLENAHAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 485 (1913). — 12) MAXWELL, Just Jahresber. (1890), *I*, 46; Amer. Chem. Journ., *13*, 16, 428 (1891). — 13) J. STOKLASA, Sitz.ber. Wien. Ak., *104*, I, 617 (1896).

freier Sandkultur 5,22 % enthielten. Die Phosphatide sind daher durchaus keine Reservestoffe. Für keimende Gerste konnte WALLERSTEIN (1) ebenfalls erhebliche Phosphatidvermehrung in den späteren Entwicklungsstadien sicherstellen. Nach 9 Tagen war die Phosphatidmenge von 3,06 % der Fettmenge auf 5,04 % gestiegen. In den isolierten Keimen betrug die Phosphatidmenge 11,99 %. Weitere Versuche von STOKLASA ergaben für ruhende Betasamen 0,45 % der Trockensubstanz an Phosphatiden, nach 9 Tagen Keimung (Cotyledonen noch in der Samenschale verborgen) 1,78 %. Für Buchweizen wurde gefunden: ruhende Samen 0,51 %, 8 tägige (nicht grüne) Keimlinge 1,03 %. Ähnliche Resultate gewannen GREEN und JACKSON (2) für das Ansteigen des Phosphatidgehaltes bei der Keimung von Ricinus. BERNARDINI und CHIARULLI (3) sahen bei der Keimung von Getreidekörnern Zunahme von freien und gebundenen Phosphatiden. Die Neubildung begann mit dem Auftreten des Chlorophylls.

Bei Entwicklung der Keimlinge unter Lichtentziehung wird der Phosphatidgehalt in den Keimpflanzen vermindert. Nach SCHULZE und FRANKFURT enthalten Wickensamen 0,74—1,22 % Phosphatid, etiolierte junge Wickenpflanzen 0,86 %. STOKLASA fand für 10 tägige Betakeimlinge: etiolierte Pflanzen 0,84 % Phosphatid; grüne Pflanzen 1,47 % Phosphatid. Für Erbsenkeimlinge war der Phosphatigehalt bei etiolierten 0,38 %, bei grünen Keimlingen 0,69 %. Bei etiolierter Vicia fand PRIANISCHNIKOFF (4) die Abnahme der Phosphatide in folgender Progression:

	Ungekeimter Samen.	10 tägige	20 tägige Keimung
% Phosphatid	1,08	0,58	0,54

MERLIS (5) verfolgte die absolute Verminderung der Phosphatide in etiolierten Keimlingen von Lupinus angustifolius und fand in 15 tägigen Keimlingen 1,14 % Phosphatide, während ungekeimte Samen 2,20 % enthielten. Auch ZALESKI (6), IWANOFF (7) sowie BERNARDINI und CHIARULLI kamen zu analogen Ergebnissen. Mit diesem Phosphatidzerfall steht wohl die von SCHULZE nachgewiesene reichliche Gegenwart von Cholin in etiolierten Keimlingen im Zusammenhange.

Im Gegensatze zu allen diesen Befunden steht die von FRANKFURT (8) beobachtete Phosphatidvermehrung in etiolierten Helianthuskeimlingen gegenüber ungekeimten Samen. Da von ZALESKI (9) bei der Autolyse von Lupinenkeimlingen Abnahme und Spaltung der Phosphatide beobachtet worden ist, so wäre noch zu prüfen, ob ein besonderes phosphatidspaltendes Enzym in Keimlingen vorkommt oder die Lipase entsprechend wirkt. Nach SCHUMOFF-SIMANOWKI und N. SIEBER (10) wird Lecithin durch Pankreaslipase und Ricinuslipase gespalten.

Auch für das Betain ist durch STANĚK eine Vermehrung bei der Samenkeimung nachgewiesen.

---

1) M. WALLERSTEIN, Chem. Zentr. (1897), *I*, 63. — 2) J. R. GREEN u. H. JACKSON, Proceed. Roy. Soc. Lond., *77*, B, 69 (1905). — 3) L. BERNARDINI u. G. CHIARULLI, Staz. sper. agr. ital., *42*, 97 (1908). — 4) PRIANISCHNIKOFF, Eiweißzerfall bei der Keimung (1895), russisch. — 5) MERLIS, Landw. Versuchsstat., *48* (1897). Vgl. auch SCHULZE u. WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *40*, 116 (1903). — 6) ZALESKI, Ber. Botan. Ges., *20*, 426 (1902). — 7) IWANOFF, zit. bei ZALESKI. — 8) FRANKFURT, Landw. Versuchsstat., *43*, 175 (1894). — 9) W. ZALESKI, Ber. Botan. Ges. (1906), p. 285. — 10) C. SCHUMOFF-SIMANOWSKI u. N. SIEBER, Ztsch. physiol. Chem., *49*, 50 (1906). A. CLEMENTI, Arch. Fisiol., *8*, 399 (1911).

§ 3.

Lecithide in anderen Teilen von Blütenpflanzen.

Viele Befunde zeigen, daß Phospholipoide in allen Organen der Pflanzen regelmäßig vorkommen und beweisen so die Ansicht, daß es sich in diesen Substanzen um cytoplastische Stoffe handelt.

Für unterirdische Reservestoffbehälter werden Befunde von Phosphatiden hervorgehoben für die Zuckerrübe [LIPPMANN (**1**)], die Wurzel von Althaea officinalis [ORLOW (**2**)], die Wurzel von Daucus, wo nach den Analysen von EULER (**3**) ein Phosphatid vorkommt, welches zwei Atome N auf ein Atom P enthalten dürfte. Cholin hat man häufig in Wurzeln, Rhizomen und Knollen gefunden: Ipecacuanhawurzel, Atropa Belladonna und Acorus Calamus [KUNZ (**4**)]; in Kartoffelknollen [SCHULZE (**5**)]; es steht auch hier offenbar im Zusammenhang mit dem Phosphatidstoffwechsel. Das Betain wurde im Zuckerrübensaft durch SCHEIBLER (**6**) überhaupt zum ersten Male aufgefunden. PLANTA (**7**) isolierte es aus den Knollen von Stachys tuberifera, ORLOW (**8**) aus der Wurzel von Althaea, SCHULZE (**9**) gewann aus 25 kg frischen Knollen von Helianthus tuberosus 2 g Betainchlorid.

Das Verschwinden des Betains beim Austreiben der Zuckerrübe (STANĚK) muß nicht als „Wanderung" dieses Stoffes gedeutet werden, sondern könnte auch auf gänzlichem Abbau desselben beruhen, trotz der gleichzeitig stattfindenden Anhäufung des Stoffes in den Blättern.

Das Stachydrin, welches PLANTA und SCHULZE (**10**) in den Stachysknollen zuerst entdeckten, scheint in die Alkaloid-Physiologie zu gehören, ebenso das Trigonellin, welches SCHULZE und TRIER (**11**) in den unterirdischen Teilen der Scorzonera hispanica und Dahlia variabilis nachwiesen.

Daß Phosphatide im Stoffwechsel der Laubknospen, Laubtriebe und Blätter eine wichtige Rolle spielen, läßt sich wohl aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial bestimmt erschließen. Schon HOPPE-SEYLER (**12**) fand in Knospen „Lecithin" auf. Nach STOKLASA (**13**) enthalten die Laubknospen von Aesculus 0,46% der Trockensubstanz an Lecithin (entwickelte Blätter 0,94 %), die Fraxinusknospen 0,32 % (entwickelte Blätter 0,78 %). SHOREY (**14**) isolierte Phosphatide aus Zuckerrohr und fand darin Betain. Über die Phosphatide aus Aesculusblättern berichtet HIESTAND (l. c. 1906), daß dieselben ebenfalls als „Glucophosphatide" anzusehen sind. Aus Ricinusblättern gewannen WINTERSTEIN und STEGMANN (**15**) Phosphatid von 5,27% P-Gehalt, welches 6,74% CaO einschloß. „Glucophosphatid" stellte HIESTAND ferner aus Knospen von Crataegus und jungen Blättern von

---

1) E. O. v. LIPPMANN, Ber. Chem. Ges., *20*, 3201 (1887). — **2**) N. ORLOW, Just Jahresber. (1900), *II*, 49. — **3**) H. EULER u. E. NORDENSON, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 231 (1908). — **4**) KUNZ, Arch. Pharm., *25*, XI; Ebenda (3), *23*, 721 (1886); *226*, 529 (1888). — **5**) SCHULZE, FRANKFURT u. WINTERSTEIN, Landw. Versuchsstat., *46*, I. HIESTAND, l. c. (1906). — **6**) C. SCHEIBLER, Ber. Chem. Ges., *2*, 292 (1869). FRÜHLING u. J. SCHULTZ, Ebenda, *10*, 1071 (1877). SCHULZE u. URICH, Landw. Versuchsstat., *18*, 296 (1875). ANDRLIK, VELICH u. STANĚK, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 648. F. EHRLICH, Ber. Chem. Ges., *45*, 2409 (1912). STOLTZENBERG, Ebenda, *46*, 558 (1913). URBAN, Ztsch. Zuckerindustr. Böhm., *37*, 339 (1913). — **7**) v. PLANTA, Ber. Chem. Ges., *23*, 1699 (1890). — **8**) ORLOW, Just Jahresber. (1897), *II*, 102; Chem. Zentr. (1898), *I*, 37. — **9**) E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *65*, 293 (1910). — **10**) A. v. PLANTA u. SCHULZE, Ber. Chem. Ges., *26*, 939 (1893); *23*, 1699 (1890). SCHULZE u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 233 (1909); *67*, 59 (1910); Ber. Chem. Ges., *42*, 4654 (1909). R. ENGELAND, Arch. Pharm., *247*, 463 (1909). — **11**) E. SCHULZE u. G. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 258 (1911). — **12**) HOPPE-SEYLER, Med.-chem. Untersuch., l. c. — **13**) STOKLASA, Sitz.ber. Wien. Ak., *104*, I, 620 (1896). — **14**) E. C. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *20*, 113 (1898). — **15**) E. WINTERSTEIN u. STEGMANN, Ztsch. physiol. Chem., *58*, 527 (1909).

Ulmus dar. In Weidegräsern ist nach HIESTAND, A. STUTZER und BECKER (**1**) der Lecithingehalt ein hoher. Das sorgsam getrocknete Material enthielt 0,078% ätherlöslichen Phosphor. In Blättern von Lactuca und Rheum ist der Phosphatidgehalt gleichfalls ein hoher. Die Blüten enthalten nach VAGELER merklich weniger Phosphatid. Ein besonders starkes Ansteigen findet zur Zeit des Fruchtansatzes statt. Die grünen Früchte von Leguminosen ergaben besonders hohe Phosphatidzahlen: Pisum 3,8%, Phaseolus 6,5% der Trockensubstanz.

Nach HANAI (**2**) verlieren alte Blätter von Thea sinensis im Frühling einen Teil ihrer Phosphatide, während die jungen Blätter während ihres Wachstums an Phosphatidgehalt zunehmen. Auch in der Rinde von Prunus Cerasus soll im Frühling Phosphatidverminderung erfolgen. Durch diese Tatsachen wird jedoch die Ansicht HANAIs, wonach wir in den Phosphatiden Reservestoffe zu erblicken haben, nicht unmittelbar bewiesen.

Cholin kommt nach JAHNS (**3**) als intermediäres Glied des Phosphatidstoffwechsels außerordentlich verbreitet in Stengeln, Blättern, Blüten, Rinden und Früchten verschiedener Pflanzen vor. Auch ist nach diesem Forscher das von BOMBELON in Capsella bursa pastoris gefundene Alkaloid „Bursin“ nichts anderes als Cholin. POLSTORFF (**4**) fand Cholin in Teeblättern, STRUVE (**5**) in den Blattstielen von Vitis, KUNZ-KRAUSE (**6**) in Holz und Blättern von Fabiana imbricata, sowie in den Blättern von Ilex paraguayensis; ferner wird es angegeben von Ajuga reptans, Glechoma, Galeopsis, Rosmarinus [YOSHIMURA und TRIER (**7**)] und von den Blättern des Helianthus annuus [BUSCHMANN (**8**)].

Mit dem Betainstoffwechsel, der offenbar mit den Phosphatiden nahe zusammenhängt, hat sich STANĚK (**9**) in neuerer Zeit besonders eingehend befaßt und als bemerkenswert hervorgehoben, daß bei der Zuckerrübe besonders die jungen Blätter und die jungen Sprosse an Betain reich sind. Die Wurzel von Beta enthält 1,2%, die Blätter führen 2,6% Betain. Auch in etiolierten Blättern wird es gefunden. Das Verschwinden des Betain nach Beendigung der vegetativen Tätigkeit aus den Blattorganen deutet STANĚK nicht als Zerfall, sondern als Rückwanderung und legt darauf Gewicht, daß das Verschwinden des Betain aus der austreibenden Wurzel und die Anhäufung in den Blättern koinzidieren. Jedenfalls sind weitere Studien hierüber nötig. Daß das Betain kein Reservestoff ist, zeigt sein Vorkommen in den Samenschalen der Zuckerrübe.

Von Vorkommen des Betains seien erwähnt die Fälle von Helianthusblüten [BUSCHMANN], unreifen Hülsen von Vicia [SCHULZE und TRIER (**10**)], Cascarillarinde [NAYLOR (**11**)], Blätter von Nicotiana (**12**), alles nur sporadische Erscheinungen.

Das Trigonellin ist durch SCHULZE und TRIER in jungen Pisumpflanzen nachgewiesen, durch YOSHIMURA und TRIER bei Mirabilis Jalappa (**13**).

---

1) A. STUTZER, Verhandl. Naturf. Ges. Köln (1908), *2*, I, 138; Pharm. Post, *41*, 809 (1908). J. BECKER, Fühlings Landw. Ztg., *59*, 420 (1910). H. VAGELER, Biochem. Ztsch., *17*, 189 (1909). — **2**) T. HANAI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, *2*, 503 (1897). — **3**) JAHNS, Arch. Pharm., *235*, 151 (1897). — **4**) K. POLSTORFF, Festschrift f. Wallach (1909), p. 569. — **5**) STRUVE, Ztsch. analyt. Chem., *41*, 544 (1903). — **6**) H. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., *231*, 613 (1893); *237*, 1 (1899), — **7**) K. YOSHIMURA u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *77*, 290 (1912). — **8**) E. BUSCHMANN, Arch. Pharm., *249*, 1 (1911). — **9**) VL. STANĚK, Ztsch. physiol. Chem., *72*, 402; *75*, 262 (1911); Sitz.ber. böhm. Ges. Wiss. (1912). — **10**) E. SCHULZE u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 258 (1911). — **11**) NAYLOR, Pharm. Journ. Tr. (4) (1898), Nr. 1447. — **12**) DELEANO u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 243 (1912). — **13**) Trigonellin: E. SCHULZE, Ztsch. physicl. Chem., *60*, 155 (1909); Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 522 (1910).

Diesem hier und da vorkommenden Methylbetain der Nicotinsäure reiht sich an das Methylbetain der Methylpyrrolidincarbonsäure oder Stachydrin, welches JAHNS (**1**) nach der Entdeckung dieses Stoffes in den Stachysknollen durch PLANTA und SCHULZE, in den Blüten von Citrus auffand. SCHULZE und TRIER (**2**) sowie ENGELAND (**3**) bestimmten seine Konstitution durch den Nachweis seiner Identität mit dem Betain der n-Methylhygrinsäure:

```
CH2—CH2
|    |
CH2  CH—CO
 \  /    |
  N——————O
  |
 (CH3)2
```

Man weist es nach durch die Fichtenspanreaktion (Pyrroldämpfe), welche beim Erhitzen des Chlorides eintritt, sowie durch die charakteristischen Krystalle seiner Goldchloriddoppelverbindung (**4**). Vorkommnisse von Stachydrin sind bekannt in den ober- und unterirdischen Teilen von Stachys tuberifera; in Stachys silvatica, Galeopsis und Betonica: hier auch Oxystachydrin $C_7H_{13}NO_3$; in Blättern und Fruchtschalen von Citrus; in Chrysanthemumblüten (dalmatinisches Insectenpulver). Oxystachydrin (Betonicin) oder das Dimethylbetain von Oxyprolin kommt auch in jungen Wickenpflanzen vor, und es dürften ähnliche Basen noch weiter gefunden werden (**5**).

In Pollen wurden Phosphatide zuerst von STOKLASA (**6**) nachgewiesen. Apfelbaumpollen enthält nach diesem Autor 5,16%, Betapollen 6,04% Phosphatide. HIESTAND konstatierte an den Phosphatiden von Alnus viridis-Pollen und Pinus montana-Pollen, daß auch hier Glucophosphatide vorliegen. Die Ausbeute betrug bei Alnus 3,31% (doch vielleicht nicht quantitativ).

Möglicherweise ist der spermaähnliche Geruch der männlichen Blüten von Castanea auf Basen der Cholingruppe zurückzuführen.

Trimethylamin, welches sich bei vielen Pflanzen durch den Geruch verrät: Chenopodium vulvaria [DESSAIGNES (**7**)], Pomaceenblüten, wie Crataegus (**8**), Pirus, Sorbus, Fagussamen, Arnica montana, Mercurialis annua u. a. ist wohl kaum anders aufzufassen als als Zersetzungsprodukt des Cholins. Andere Amine, die man in faulenden Pflanzen fand (Äthylamin, Dimethylamin) entstammen vielleicht dem bacteriellen Eiweißabbau. Methylamin kommt hingegen nativ vor in Beta und in Mercurialis (**9**). Bei der Destillation von Camphorosma monspeliaca mit KOH wurde Propylamin erhalten (**10**).

§ 4.

Lecithide der Pilze und Bacterien.

Auch für die höheren Pilze darf das Vorkommen von Phosphatiden als allgemeine Erscheinung gelten. Die vorhandene Menge scheint mit

1) E. JAHNS, Ber. Chem. Ges., *29*, 2065 (1896). — **2**) SCHULZE u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 233 (1909); Ber. Chem. Ges., *42*, 4654 (1909). — **3**) R. ENGELAND, Arch. Pharm., *247*, 463 (1909). — **4**) SCHULZE u. TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 59 (1910). — **5**) SCHULZE u. TRIER, Ebenda, *79*, 235 (1912). — **6**) STOKLASA, l. c. (1896). — **7**) DESSAIGNES, Compt. rend., *33*, 358; *34*, 670; Lieb. Ann., *81*, 106 (1852). — **8**) W. WICKE, Lieb. Ann., *91*, 121 (1854). — **9**) „Mercurialin" von SCHMIDT, Lieb. Ann., *193*, 73 (1877). — **10**) SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1902), *II*, 1207.

den bei Blütenpflanzen gefundenen Verhältnissen übereinzustimmen. SCHULZE und FRANKFURT (1) geben für Psalliota campestris 0,32 %, für Boletus edulis 1,94 % an Phosphatiden an, was wahrscheinlich zu gering ist. Nach ZELLNER (2) würde der Phosphatidgehalt von Amanita muscaria 7,42 % betragen. Für Penicillium, Aspergillus und Mucor hat SIEBER (3) das Vorhandensein von Phosphatiden gezeigt. FRITSCH (4) wies Phosphatid in Polysaccum pisocarpium nach, ZELLNER (5) in Ustilago Maydis. Nach den Untersuchungen von WINTERSTEIN und HIESTAND (6) handelt es sich in den Phosphatiden aus Boletus edulis und Cantharellus cibarius um „Glucophosphatide" oder Gemische von Lecithiden und Cerebrosiden.

Cholin ist in einer Reihe von Befunden aus Pilzen sichergestellt worden: Im Mutterkorn durch BRIEGER (7); das daselbst vorkommende Trimethylamin dürfte wohl ein Zersetzungsprodukt des Cholins sein. Nach einer älteren Angabe [WENZELL (8)] kommt auch Propylamin im Mutterkorn vor, doch ist dies wohl eine Verwechslung mit dem früher für Propylamin gehaltenen Trimethylamin. BÖHM (9) fand in Boletus luridus und Amanita pantherina 0,1 % der Trockensubstanz an Cholin; POLSTORFF (10) gibt für Cantharellus und Agaricus 0,005—0,01 % der Frischsubstanz an Cholin an. Fernere Angaben lauten für Helvella esculenta [BÖHM und KÜLZ (11)], Boletus satanas [UTZ (12)], Russula emetica [KOBERT (13)], Psalliota campestris [KUTSCHER (14)]. Identisch mit Cholin sind das Amanitin aus Am. muscaria [SCHMIEDEBERG und HARNACK (15)] sowie das Luridocholin aus Boletus luridus [BÖHM (16)].

Betain ist im Vergleiche zu den vielen Angaben über Cholin auffallend selten gefunden worden. Ich kenne nur die Angaben von KRAFFT für das Mutterkornsclerotium und von KUTSCHER für ein Nährmittelpräparat aus Psalliota campestris.

Unstreitig steht auch das in wenigen Hymenomyceten vorkommende Muscarin, der Giftstoff des Fliegenpilzes, aber nach BÖHM (17) auch der Am. pantherina und des Boletus luridus in naher Beziehung zum Cholin. Seitdem SCHMIEDEBERG und HOPPE (18) diese Base zuerst aus Am. muscaria dargestellt haben, ist es noch nicht gelungen, die Schwierigkeiten der Reingewinnung des Muscarins völlig zu überwinden; auch ist seine Konstitution noch nicht einwandfrei festgestellt. HARNACK (19) zeigte, daß es ein Atom

---

1) SCHULZE u. FRANKFURT, Landw. Versuchsstat., *43*, 156, 307. — 2) J. ZELLNER, Monatsh. Chem. (1904), p. 176; Chemie der höheren Pilze (1907); Monatsh. Chem., *34*, 321 (1913). — 3) N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., *23*, 412 (1881). — 4) R. FRITSCH, Arch. Pharm. (1889), p. 193. A. LIETZ, Diss. (Dorpat 1893). — 5) J. ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Ak. (1910). — 6) E. WINTERSTEIN u. O. HIESTAND, Ztsch. physiol. Chem., *54*, 288 (1908). HIESTAND, Diss. (Zürich 1906). — 7) L. BRIEGER, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 184 (1887). KRAFFT, Arch. Pharm., *244*, 336 (1906). — 8) WENZELL, Jahresber. f. Chem. (1864), p. 14. — 9) R. BÖHM, Arch. exp. Pathol., *19*, 60 (1885). — 10) K. POLSTORFF, Festschr. f. Wallach (1909), p. 569. — 11) BÖHM u. KÜLZ, Arch. exp. Pathol., *19*, 60 (1885). — 12) UTZ, Apoth.-Ztg., *20*, 993 (1905). — 13) KOBERT, Chem. Zentr. (1892), *II*, 929. — 14) F. KUTSCHER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *21*, 535 (1911). — 15) SCHMIEDEBERG u. HARNACK, Arch. exp. Pathol., *6*, 101 (1876). — 16) BÖHM, Arch. Pharm., *222*, 159 (1884). — 17) R. BÖHM, l. c. — 18) SCHMIEDEBERG u. HOPPE, Das Muscarin (1869). Lit. in HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., *I*, 288 (1882). Ferner BERLINERBLAU, Ber. Chem. Ges., *17*, 1139 (1884). LOCHERT, Bull. Soc. Chim. (3), *3*, 858. PARRY, Chem. Zentr. (1893), *I*, 34. G. NOTHNAGEL, Ber. Chem. Ges., *26*, 801 (1893). HARMSEN, Arch. exp. Pathol., *50*, 361 (1903). BODE, Lieb. Ann., *267*, 291. E. FISCHER, Ber. Chem. Ges., *26*, 468; *27*, 166. ZELLNER, Chemie der höheren Pilze (1907). — 19) HARNACK, Arch. exp. Pathol., *4*, 168.

Sauerstoff mehr hat als Cholin, entsprechend der Formel $C_5H_{15}NO_3$, und daß es beim Erhitzen Trimethylamin liefert. Da man bei der Oxydation des Cholins nach SCHMIEDEBERG und HARNACK (1) (Cho.inplatinchlorid + konz. HNO_3) eine bis auf die physiologischen Wirkungen sehr ähnliche Base erhält, die offenbar der zum Cholin gehörende Aldehyd $COH \cdot CH_2 \cdot$ $\cdot N{<}^{OH}_{(CH_3)_3}$ ist, so war man geneigt, diese Konstitution dem Muscarin zuzuschreiben. Cholin ist aus diesem Produkt durch Reduktion wieder zurückzugewinnen. Auch von den durch BERLINERBLAU, BODE, E. FISCHER synthetisch gewonnenen Muscarinbasen ist keine mit dem Stoff aus Pilzen identisch. Freies Muscarin ist eine stark hygroskopische, kräftige Base. Die Angabe des Vorkommens von Neurin im Fliegenpilz ist gänzlich unbestätigt (2). Es ist nicht ausgeschlossen, daß nicht eine oder die andere der übrigen in der Literatur erwähnten basischen Substanzen aus höheren Pilzen etwas mit Phosphatiden zu tun hat. Von jenen schlecht bekannten Substanzen erwähne ich das Myketosin, von HONDA (3) in zwei Modifikationen aus Fliegenpilz isoliert, das Bulbosin, von BOUDIER (4) aus Am. phalloides gewonnen, das Agarythrin von PHIPSON (5) aus Russula rubra, die von BAMBERGER und LANDSIEDL (6) aus Polyporus frondosus angegebene Base, das angeblich glucosidartige Amanitin aus Am. phalloides von LETELLIER (7) und das Boletin von UTZ (8) aus Boletus Satanas.

Aus Hefe gewann HOPPE-SEYLER (9) zuerst Phosphatidpräparate, und zwar aus 81 g Bierhefe 0,2545 g „Hefelecithin". Daraus wurde auch Glycerophosphorsäure und Cholin dargestellt. SEDLMAYR (10) glaubt, daß es sich hier um einen Dipalmitylcholinglycerophosphorsäureester handle; als präformierte Substanzen nimmt er Lecithalbumine an. Neuere Untersuchungen über Hefelecithin wären sehr erwünscht, da das prozentische Verhältnis von P-Gehalt und CH_3-Gehalt beim Hefephosphatid jenem bei Kephalin aus Gehirn nahekommt [W. KOCH (11)]:

	P %	CH_3 %	Verhältnis P : CH_3
Lecithin aus Eiern	3,9	5,8	1 : 3,1
Phosphatide aus Gerste	2,4	3,7	1 : 3,1
„ „ Malz	2,3	3,2	1 : 2,9
„ „ Hefe	3,6	2,4	1 : 1,3
Kephalin „ Gehirn	3,8	1,7	1 : 1,0

Kephalin ist eine alkoholunlösliche, nur in Äther lösliche Phosphatidfraktion, Linolsäure und Stearinsäurereste enthaltend.

Bei der Hefeautolyse wird das Hefelecithin gespalten [KUTSCHER (12)]. Welche Enzyme hierbei eine Rolle spielen, ist noch unbekannt. Auch bei Bacterien gehören Phosphatide wohl zu den regelmäßig vorkommenden Körpersubstanzen. NISHIMURA (13) wies zuerst ein Phospho-

1) SCHMIEDEBERG u. HARNACK, Arch. exp. Pathol., *6*, 101 (1876). — 2) HOFMANN, Diss. (Zürich 1901), p. 18. C. REUTER, Ztsch. physiol. Chem., *78*, 177 (1912). — 3) J. HONDA, Arch. exp. Pathol., *65*, 454 (1911). — 4) BOUDIER, Die Pilze (1867), p. 43. — 5) PHIPSON, Chem. News, *46*, 199 (1882). — 6) M. BAMBERGER u. LANDSIEDL, Monatsh. f. Chem., *32*, 641 (1911). — 7) LETELLIER u. SPENEUX, zit. bei REUTER. — 8) UTZ, Apoth.-Ztg., *20*, 993 (1905). — 9) HOPPE-SEYLER, Med. chem. Untersuch., I, p. 140; hier als Protagon angeführt; Ztsch. physiol. Chem., *2*, 427 (1879); *3*, 374 (1879). O. LOEW, Pflüg. Arch., *19*, 342 (1879). — 10) TH. SEDLMAYR, Ztsch. ges. Brauwes., *26*, 381 (1903). — 11) W. KOCH, Ztsch. physiol. Chem., *37*, 188 (1903). — 12) F. KUTSCHER u. LOHMANN, Ebenda, *39*, 159 (1903). — 13) NISHIMURA, Arch. Hyg., *18*, 330 (1893).

lipoid in einem Wasserbacillus nach (0,68 % der Trockensubstanz). Kresling (1) fand Phosphatid in Rotzbacillen, Baudran (2) in Tuberkelbacillen (6—7 %), Ditthorn und Woerner (3) in Weichselbaumschen Meningocokken (1,62 %). Über den Phosphorgehalt des Fettes aus verschiedenen Bacterien berichtete noch Alilaire (4). Von dem bei Bacterium prodigiosum regelmäßig (neben Methylamin) auf Kartoffelnährboden, nicht aber auf Agar, produzierten Trimethylamin steht wohl fest, daß es mit Cholin und Phosphatiden in seiner Entstehung zusammenhängt [Ackermann und Schütze (5)]; wahrscheinlich jedoch dürften Phosphatide aus dem Substrat die Muttersubstanz dieser Base sein.

Die Spaltung von Substratphosphatiden durch Bacterien wurde von Ruata und Caneva (6) näher studiert. Bac. mesentericus und Bact. prodigiosum spalten Ovolecithin in Cholin, Glycerophosphorsäure und Fettsäuren. Auch Choleravibrionen wirken lecithinspaltend. Ob es spezielle Bacteriolecithasen gibt, oder ob die Lipasen auch auf Phosphatide wirken, ist noch nicht generell entschieden. Darmlipase ist nach Coriat (7) und nach P. Mayer (8) auf Lecithin wirksam, nicht aber proteolytisches Darmenzym. Dabei scheinen nach Mayer stereochemische Differenzen eine Rolle zu spielen, indem das natürliche d-Lecithin gespalten wird, der optische Antipode aber nicht angreifbar ist. Die im Fleischextrakt vorkommende Cholinbase Oblitin, eine zweisäurige Base der Zusammensetzung $C_{18}H_{38}N_2O_5$, wird nach ihrem Entdecker Kutscher (9) durch Bacterien unter Bildung von Novain $C_7H_{19}NO_3$ und Entwicklung von heringslakeartigem Geruch gespalten. Novain kommt gleichfalls im Fleischextrakt vor und hat die cholinartige oder muscarinartige Konstitution: $(OH)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \begin{cases} OH \\ (CH_3)_3 \end{cases}$

Achtundzwanzigstes Kapitel: **Pflanzliche Cerebroside.**

Von tierischen Organen, besonders vom Zentralnervensystem, kennt man gegenwärtig bereits eine Reihe von Lipoiden, welche phosphorfrei, jedoch kohlenhydrathältig sind, und wie die Phosphatide regelmäßig den Rest einer N-hältigen Base im Molekül enthalten (10). Man erhält daher aus ihnen bei der Verseifung Fettsäuren, Zucker (in der Regel Galactose) und Stickstoffbase (häufig Cholin).

Es wurde die Vermutung geäußert, daß solche Stoffe auch im Pflanzenreiche, und zwar bei höheren Pilzen vorkommen. Lycoperdon bovista liefert nach Bamberger und Landsiedl (11) einen P-freien lipoid-

---

1) Kresling, Kochs Jahresber. Gärungsorg. (1892), p. 67. — 2) G. Baudran, Compt. rend., *142*, 657 (1906). — 3) F. Ditthorn u. E. Woerner, Hyg. Rdsch., *19*, 1 (1908). — 4) E. Alilaire, Compt. rend., *145*, 1215 (1907). — 5) D. Ackermann u. H. Schütze, Arch. Hyg., *73*, 145 (1911); Zentr. Physiol. (1910), p. 210. — 6) G. Q. Ruata u. Caneva, Ann. d'igiene sperim., *11*, 341 (1901). Vgl. auch E. Schmidt, Arch. Pharm., *229*, 467 (1891), über Cholin in Gegenwart von Bac. subtilis. — 7) J. H. Coriat, Amer. Journ. Physiol., *12*, 353 (1904). — 8) P. Mayer, Biochem. Ztsch., *1*, 39 (1906); Zentr. Physiol. (1905), p. 601. — 9) Fr. Kutscher, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 331 (1906); Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *10*, 528 (1905); *11*, 582 (1906); Zentr. Physiol., *19*, 504 (1905). — 10) Cerebroside: W. Cramer, Abderhaldens biochem. Handlex., *3*, 250 (1911). Thierfelder, Ztsch. physiol. Chem., *85*, 35 (1913). — 11) Bamberger u. Landsiedl, Monatsh. Chem. (1905), p. 650.

löslichen Stoff, welcher N-hältig ist, und mit vd. H_2SO_4 reduzierende Spaltungsprodukte ergibt. Ähnliche Substanzen von analogen Eigenschaften lagen ZELLNER (1) bei seiner Untersuchung der Amanita muscaria und in mehreren anderen Fällen vor. Weitere Untersuchungen werden wohl sicher eine allgemeine Verbreitung von Cerebrosiden herausstellen. Insbesondere ist, wie TRIER in seinen mehrfach erwähnten Arbeiten dargelegt hat, zu vermuten, daß sich die „Glucophosphatide" der Züricher Schule als Gemenge von Lecithiden und Cerebrosiden erweisen werden.

Von einschlägigem Interesse sind die gelungenen Versuche Glucose-Fettsäureester synthetisch herzustellen (2), weil derartige Gruppierungen voraussichtlich den Cerebrosiden eigen sind.

Neunundzwanzigstes Kapitel: Sterinolipoide der Pflanzen.

§ 1.

Allgemeines.

Pflanzlichen Fetten findet man im Ätherextrakt sehr allgemein unverseifbare gut krystallisierende Substanzen beigemengt, welche im analytischen Verhalten, besonders in der Löslichkeit, mit den echten Fetten sehr viele Ähnlichkeit zeigen, in ihrer chemischen Struktur jedoch den Charakter mehrkerniger cyclischer Kohlenstoffverbindungen an sich tragen. Sie sind ferner durch charakteristische Farbenreaktionen ausgezeichnet, die mehrfach an die Reaktionen gewisser Fettsäuren erinnern (3).

Schon der erste Entdecker dieser Stoffe, F. W. BENEKE (4), der ihr allgemeines Vorkommen in Samen und fetten Ölen beobachtete, hebt die große Analogie dieser Substanzen mit dem bereits den älteren Chemikern bekannten Cholesterin hervor: dem von CHEVREUL benannten ausgezeichnet krystallisierbaren Bestandteil der tierischen Galle, der meisten Gallensteine, der Gehirnsubstanz und anderer tierischer Organe. Dieses animalische Cholesterin entspricht im krystallisierten Zustande der Formel $C_{27}H_{44}O + H_2O$ und verhält sich wie ein einwertiger sekundärer Alkohol.

LINDENMEYER (5), KNOP (6), RITTHAUSEN (7), HOPPE-SEYLER (8), LINTNER (9) haben die weite Verbreitung der pflanzlichen Analoga des Cholesterins in Samen bestätigt, woran sich die gründliche Erforschung

---

1) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *32*, 133 (1911). — 2) W. R. BLOOR, Journ. Biol. Chem., *11*, 141 u. 421 (1912). — 3) Allgemeines über diese Stoffe: RÖHMANN, Abderhaldens biochem. Arb.meth., *2*, 244 (1909). J. BANG, Ergebn. d. Physiol., *6*, 174 (1907). WINDAUS, Abderhaldens biochem. Handlexikon, *3*, 268 (1911). — 4) F. W. BENEKE, Studien über die Verbreitung von Gallenbestandteilen usw. (Gießen 1862); Lieb. Ann., *122*, 249; *127*, 105 (1862). Die spätere Angabe desselben Autors (Marburger Sitz.ber. [1878], Nr, 2) vom Vorkommen einer Cholsäure in Pflanzen beruht auf Täuschung. Von der älteren Cholesterinliteratur außer CHEVREULs Arbeiten noch zu erwähnen: PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. de Chim. et Phys. (2), *6*, 401 (1817). L. GMELIN, Schweigg. Journ., *35*, 347 (1822). REICHENBACH, Ebenda, *62*, 273 (1831). W. HEINTZ, Pogg. Ann., *79*, 524 (1850). L. SCHWENDLER u. E. MEISSNER, Lieb. Ann., *59*, 107 (1846). C. ZWENGER, Ebenda, *66*, 5 (1848). — 5) LINDENMEYER, Journ. prakt. Chem., *90*, 321 (1863). — 6) KNOP, Chem. Zentr. (1862), p. 819. — 7) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., *85*, 212; *88*, 145; *102*, 321. — 8) F. HOPPE-SEYLER, Med.-chem. Untersuch. (1866). — 9) LINTNER, Neu. Rep. Pharmac. Auch LERMER, Dingl. pol. Journ., *179*, 71.

dieser Stoffe durch E. Schulze und seine Schüler anknüpfte. Hesses (1) Studien über das aus Calabarbohnen (Physostigma venenosum) isolierbare Sterin bildeten den Ausgangspunkt für die Scheidung des tierischen Cholesterins von seiner Verwandtschaft aus dem Pflanzenreiche. Es ergab sich, daß das Physostigma-Sterin einen sicher niedrigeren Schmelzpunkt (132—133° gegen 145—146° bei Cholesterin) hat und auch einen quantitativen Unterschied in der spezifischen (Links-)Drehung aufweist. Seither unterscheidet man die pflanzlichen Sterine als „Phytosterine" von den animalischen Cholesterinen.

Die tierischen Cholesterine (Zoosterine), wie jene der Galle, des Hautfettes [Cholesterin, Isocholesterin, erstere links-, das andere rechtsdrehend, bilden 80% des Wollfettes (2)], des Gehirnes (3), des Eidotters (4), ferner die differenten Sterine aus Schmetterlingspuppen (4) und Spongiariern scheinen immer als Gesellschafter von Fett und Phosphatiden vorzukommen, und bilden sehr häufig, wohl häufiger als bisher nachgewiesen wurde, Fettsäureester. So schließen sich die Cholesterine auch heute, wo wir wissen, daß der Kern des Cholesterinmoleküls eine polycyclische Kohlenstoffgruppierung zeigt, physiologisch diese Stoffe am passendsten an die komplexen Lipoide an, und es wird in Zukunft wohl noch mehr auf die Cholesterinfettsäureester Gewicht gelegt werden. Ähnliches läßt sich von einem Teil der Phytosterine sagen, die wahrscheinlich als Fettsäureester in jedem Zellplasma, ähnlich wie die Phospholipoide vorkommen und ihre physiologische Bedeutung gerade durch die lipoide Verbindung mit Fettsäuren erlangen. Doch sind die Sterinlipoide im Pflanzenreiche nicht einheitlicher Art. Die Forschungen von Klobb, Hesse, Power und anderen Forschern haben gezeigt, daß manche dieser Stoffe Beziehungen zu den Wachsalkoholen zeigen, und besonders Power mit seinen Mitarbeitern hat solche hochzusammengesetzte, analytisch den Phytosterinen ähnliche, ein- oder zweiwertige Alkohole weit verbreitet nachgewiesen. Andererseits grenzen die Phytosterine durch Stoffe, wie das Lupeol, Onocerin, Amyrin usw., an die Harzalkohole und Sesquiterpene an, von denen wir sie heute weder chemisch noch physiologisch scharf sondern können. Dieses Grenzgebiet ist sowohl bei den Phytosterinen als bei den Harzstoffen in Betracht zu ziehen.

Bei der Unterscheidung der pflanzlichen und tierischen Sterinolipoide ist man auf physikalische Differenzen (Schmelzpunkt, Krystallform, optisches Verhalten) hingewiesen, ferner auf die Farbenreaktionen und die Zahl der OH-Gruppen. Cholesterin selbst erhält man aus Ätheralkohol leicht in weißen perlmutterglänzenden Krystallblättchen. Auch die Phytosterine krystallisieren meistens gut.

Will man Cholesterine aus Fetten abscheiden, so geht man [wesentlich nach Salkowski (5)] in der Weise vor, daß man das geschmolzene Fett mit

1) O. Hesse, Lieb. Ann., *192*, 175. Phytosterine: E. Salkowski, Ztsch. analyt. Chem., *26*, 569 (1887). T. Klobb, Bull. d. Sci. Pharmacol., *17*, 160 (1910). — 2) E. Schulze, Ber. Chem. Ges., *5*, 1075 (1872); *6*, 252 (1873). Kossel u. Obermüller, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 600 (1890). Obermüller, *15*, 97 (1890). Moreschi, Chem. Zentr. (1910), *II*, 872. Unna u. Golodetz, Biochem. Ztsch., *20*, 469 (1909). — 3) O. Rosenheim, Zentr. Physiol. (1906), p. 188. — 4) A. Menozzi, Chem. Zentr. (1908) , 1377. — 5) E. Salkowski, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 515 (1908). Kumagawa u. Suto, Biochem. Ztsch., *8*, 315 (1908). Zum Phytosterinnachweis vgl. auch A. Forster u. R. Reichelmann, Chem. Zentr. (1897) *I*, 563. A. Bömer, Ebenda (1898), *I*, 466. Juckenack u. Hilger, Arch. Pharm., *236*, 367 (1898). H. Kreis u. O. Wolff, Chem.-Ztg., *22*, 805 (1898). Kreis u. E. Rudin, Ebenda, *23*, 986 (1899). O. Foerster, Ebenda (1899), p. 188. F. Zetzsche, Pharm. Zentr.halle, *39*, 877 (1898).

alkoholischem KOH verseift, sodann das Verseifungsgemisch in Äther eingießt und die klare Mischung mit Wasser bis zur Abscheidung der Ätherphase versetzt; im Äther hat man nun das Cholesterin: Leider gewinnt man auf diese Weise keine Einsicht ob ursprünglich Sterin-Fettsäureester vorlagen oder nicht. Ein Verfahren zur Trennung der Ester fehlt noch.

Man kann zur Reinigung der Präparate noch die Überführung in Cholesterinbezoylester benützen, Stoffe, welche als „flüssige Krystalle" oder anisotrope Flüssigkeiten sehr interessant sind [REINITZER (1)].

Die reinen Phytosterine sind in Wasser unlöslich, löslich in heißem Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform. Durch langsames Eingießen der Acetonlösung in Wasser stellten PORGES und NEUBAUER (2) eine haltbare, nach völliger Entfernung des Acetons etwa 0,2% Cholesterin enthaltende Emulsion dar, welche typisch das Verhalten von Suspensionskolloiden zeigte, durch Säuren ausgeflockt wurde und irreversible Salzfällungen gab. Doch erinnert Cholesterin durch seine Quellbarkeit in Wasser und die hohe Capillaraktivität der Emulsion [CZAPEK (3)] wieder an lyophile Kolloide. Mit den Phosphatiden teilen die Cholesterinkörper auch die starke Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, besonders bei Belichtung. Hierbei erniedrigt sich der Schmelzpunkt, manche der zu erwähnenden Farbenreaktionen bleiben aus, und die Präparate färben sich gelb (4). LIFSCHÜTZ (5) wies nach, daß es sich um die Bildung von Oxydationsprodukten handelt, vielleicht eines zweiatomigen Alkohols, der durch Zinkstaub wieder in Cholesterin zurückzuführen ist, ferner um eine Dicarbonsäure (Chollansäure). Beide Stoffe sollen im Wollfett natürlich vorkommen, Oxycholesterine auch in Blut und Knochenmark, nach UNNA (6) auch im Sekrete der Knäueldrüsen und Talgdrüsen der menschlichen Haut, Man kann sie quantitativ auf spektrometrischem Wege bestimmen. Bei Pflanzen sind Oxyphytosterine noch nicht nachgewiesen.

Die Cholesterine geben (mehr minder vollständig) eine Reihe von praktisch wichtigen Farbenreaktionen:

1. Reaktion von SALKOWSKI-HESSE (7). Eine Lösung von Phytosterin in Chloroform wird mit dem gleichen Volum H_2SO_4 (1,76 spez. Gew.) geschüttelt: blutrote Färbung.
2. Cholestolprobe nach LIEBERMANN (8): Man versetzt eine (wenn auch sehr verdünnte) Lösung von Phytosterin in Essigsäureanhydrid tropfenweise unter Kühlung mit konz. reiner H_2SO_4: Violettfärbung, die bald in ein sattes Grün übergeht. Gegenwart von Wasser ist zu vermeiden. Eine Anzahl phytosterinartiger Stoffe zeigt diese typischen Färbungen nicht.

---

1) F. REINITZER, Monatsh. f. Chem., *9*, 421. OBERMÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *15*, 42 (1890). E. SCHULZE, Ztsch. analyt. Chem., *17*, 173 (1878). R. SCHENCK, Ztsch. Elektrochem., *11*, 951 (1905). Ferner P. GAUBERT, Compt. rend., *145*, 722 (1907); *149*, 608 (1909); *156*, 149 (1913), für die flüssigen Krystalle anderer Cholesterine. Schraubige Einrollungen bei Cholesterin: GAUBERT, Chem. Zentr. (1910), *I*, 1000. — 2) O. PORGES u. E. NEUBAUER, Biochem. Ztsch., *7*, 152 (1907); Wien. klin. Woch.schr. (1907), p. 1285. — 3) CZAPEK, Methode z. direkten Oberflächenspannungsbestimm. d. Plasmahaut (Jena 1911), p. 67. Vgl. auch S. LOEWE, Biochem. Ztsch., *42*, 207 (1912). — 4) SCHULZE u. WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *43*, 316 (1904); *48*, 546 (1906). — 5) J. LIFSCHÜTZ, Ebenda, *50*, 436 (1907); *58*, 175 (1908); Biochem. Ztsch., *48*, 373 (1913). — 6) UNNA u. GOLODETZ, Biochem. Ztsch., *20*, 496 (1909). SCHREIBER u. LÉNÁRD, Ebenda, *49*, 458 (1913). — 7) E. SALKOWSKI, Pflüg. Arch., *6*, 207 (1872). O. HESSE, Lieb. Ann., *211*, 273 (1878). — 8) C. LIEBERMANN, Ber. Chem. Ges., *18*, 1803 (1885). BURCHARD, Diss. (Rostock 1889).

3. Reaktion von TSCHUGAEFF (1): Cholesterin, in Eisessig gelöst, gibt nach Hinzufügen von Acetylchlorid im Überschuß und von einigen Stückchen Zinkchlorid und 5 Minuten langem Erwärmen eine Rotfärbung mit eosinartiger Fluorescenz.
4. Reaktion von HIRSCHSOHN (2): Verflüssigte Trichloressigsäure 9 Teile Säure, 1 Teil Wasser) färbt Cholesterin (1 mg + 10 Tropfen Reagens) nach 1 Stunde hellviolett, nach 12 Stunden intensiv rotviolett. Erhitzen, Zufügen von HCl oder von HCl abspaltenden Stoffen beschleunigt die Reaktion.
5. Reaktion von GOLODETZ (3): Festes Cholesterin wird mit H_2SO_4 + Formaldehyd schwarzbraun, mit Trichloressigsäure + Formol tiefblau. Cholesterylester gaben diese Probe nicht!
6. Reaktion von LIFSCHÜTZ (4): Einige Milligramm Cholesterin löst man in 2—3 ccm Eisessig und kocht mit einigen Körnchen Bleisuperoxyd auf. Nach dem Abkühlen läßt man 4 Tropfen konz. H_2SO_4 zufließen, die dann eine blauviolette, später blaugrüne Bodenschicht bildet.
7. Reaktion von OBERMÜLLER (5): Trockenes Cholesterin mit etwas Propionsäureanhydrid erhitzt, gibt beim Abkühlen charakteristische violette, grüne und rote Färbungen.
8. Reaktion von MACH (6): Etwas Phytosterin wird mit 3 ccm konz. HCl und 1 ccm $FeCl_3$ eingedampft und mit Wasser gewaschen; der Rückstand ist violettrot bis blauviolett gefärbt.
9. Reaktion von NEUBERG-RAUCHWERGER (7): Alkoholische Cholesterinlösung + Methylpentose (Rhamnose), mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, gibt einen himbeerroten Farbenring (Methylfurfurolbildung!). Keine allgemeine Reaktion für Phytosterine! Wird aber mit Abietinsäure erhalten.

LIEBERMANNs Cholestolprobe kann auch zur colorimetrischen Bestimmung sehr kleiner Cholesterinmengen benützt werden (8).

Zum mikroskopischen Nachweise von Cholesterin hat DIETRICH (9) die Hämatoxylinfärbung nach Härtung in Formol und Kaliumbichromatbehandlung benützt (Lävulosesirup als Einschlußmittel). Die erwähnten Farbenreaktionen sind für die Mikrochemie nicht benützbar (10).

Die Cholesterine liefern unter Bindung von Säureresten Ester, meist nur mit einer Acylgruppe, manche aber auch mit zwei Acylgruppen. Sie benehmen sich demnach wie ein- (resp. zwei-)wertige Alkohole. Von diesen Estern sind besonders die Ester der Oleinsäure, Palmitin- und Stearinsäure als physiologisch bemerkenswert zu nennen. Als tierische Produkte sind diese Lipoide vom Hautfett, Nebenniere, Blutserum usw. besser gekannt als aus dem Pflanzenreiche. Ich finde erwähnt: Fettsäurephytosterinester von Menyanthes [LENDRICH (11)], Palmitylphytosterinester von der Wurzel der Aristolochia argentea [HESSE (12)], Oleylphytosterinester von Polygonum

1) TSCHUGAEFF, Ztsch. angewandt. Chem. (1900), Nr. 25. — 2) E. HIRSCHSOHN, Pharm. Zentr.halle, *43*, 357 (1902). — 3) L. GOLODETZ, Chem.-Ztg., *32*, 160 (1908). — 4) LIFSCHÜTZ, Ber. Chem. Ges., *41*, 252 (1908). — 5) OBERMÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *15*, 41 (1891). — 6) MACH, Monatsh. Chem., *15*, 627 (1895). — 7) C. NEUBERG u. D. RAUCHWERGER, Festschr. f. Salkowski (1904), p. 279. OTTOLENGHI, Chem. Zentr. (1906), *I*, 1463. NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 335 (1906). — 8) A. GRIGAUT, Soc. Biol., *68*, 791, 827 (1910). BURCHARD, Diss. (Rostock 1889). E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 491 (1890). — 9) A. DIETRICH, Zentr. Pathol., *21*, X (1910). WESTON, Journ. med. Research., *26*, 47 (1912). — 10) H. SCHERER, Diss. (Straßburg 1909). Mikrochemische Versuche: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (1913), p. 171. — 11) K. LENDRICH, Arch. Pharm., *230*, 38. — 12) O. HESSE, Ebenda, *233*, 684 (1895).

Persicaria [HORST(1)], Phytosterinester erblickte sodann HILGER in manchen gelben Blütenfarbstoffen, und JOWETT (2) fand den Arachinsäureester des phytosterinartigen Rhamnols $C_{20}H_{34}O$ in der Rinde von Rhamnus Purshiana.

Nach Cholesterylester spaltenden Enzymen wäre noch im Tier- und Pflanzenreich zu suchen (3). Diese Fettsäureester lassen sich auf verschiedenem Wege künstlich herstellen, so nach ABDERHALDEN und KAUTZSCH (4) durch Schütteln äquivalenter Mengen Cholesterol (in Chloroform gelöst) und Fettsäurechlorid. Cholesterinäther gewannen DIELS und BLUMBERG (5) analog aus Cholesterylchlorid und Magnesiumalkylaten. POWER und seine Mitarbeiter (6) haben mehrfach Phytosteringlucoside in Pflanzen gefunden. Ein Präparat aus dem Kraute der Euphorbia pilulifera hatte die Zusammensetzung $C_{33}H_{56}O_6$; die farblosen Nadeln schmolzen bei 297°; ein anderes Präparat aus der Wurzel von Phaseolus multiflorus schmolz niedriger (275°). Schwefelsäure kondensiert Cholesterin unter Zusammentreten von je zwei Molekülen Cholesterin (7). Sodann kennt man zahlreiche Additionsprodukte des Cholesterins: solche mit Säuren, wie sie MAUTHNER (8) mit HCl näher studierte, mit höheren Fettsäuren, wie sie SALKOWSKI (9) durch Mischen der ätherischen Lösungen von Cholesterin und Palmitinsäure und Fällen mit 95%igem Alkohol darstellte. Doch meint bezüglich der letzteren PARTINGTON (10), daß es sich, nach der Erstarrungspunktkurve zu urteilen, nicht um chemische Verbindungen handeln dürfte. Interessant ist die Bildung von Saponinadditionsprodukten durch Cholesterin unter Entgiftung resp. Hemmung der hämolytischen Wirkung der Saponine. Alkoholische Cholesterinlösung wird durch Digitonin fast quantitativ gefällt; hier enthält nach WINDAUS (11) der Niederschlag pro Molekül Cholesterin 1 Molekül Digitonin, bei Dioscoreasaponin nach YAGI (12) 2 Moleküle Cholesterin auf 3 Moleküle Dioscin. GRIGAUT (13) hat „Proteocholesteride" beschrieben, die durch Zusatz von Alkohol Eiweiß abspalten (Adsorptionsverbindungen ?). Die Cholesterine addieren 2 Atome Halogen, und enthalten daher nur eine Doppelbindung. Auch das spektrochemische Verhalten des Cholesterins erweist nach TSCHUGAJEW (14) die Richtigkeit dieser Feststellung. Die näheren Feststellungen des Kohlenstoffskelettes ist bislang nur für das tierische Cholesterin bis zu einem gewissen Grade gelungen. Hier haben sich besonders MAUTHNER und SUIDA (15), WINDAUS, DIELS und ABDERHALDEN in neuerer Zeit durch erfolgreiche Untersuchungen Verdienste er-

1) P. HORST, Chem.-Ztg., *25*, 1055 (1901). — 2) JOWETT, Chem. Zentr. (1905), *I*, 388. — 3) Negative Ergebnisse bei J. H. SCHULTZ, Biochem. Ztsch., *42*, 255 (1912). — 4) E. ABDERHALDEN u. K. KAUTZSCH, Ztsch. physiol. Chem., *65*, 74 (1910). Früher HÜRTHLE, Ebenda, *21*, 245 (1896). A. BÖMER u. WINTER, Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *4*, 865 (1901). F. M. JAEGER, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *25*, 334 (1906). — 5) O. DIELS u. BLUMBERG, Ber. Chem. Ges., *44*, 2847 (1911). STEINKOPFF u. BLÜMNER, Journ. prakt. Chem., *84*, 460 (1911). Cholesterylamin: WINDAUS u. ADAMLA, Ber. Chem. Ges., *44*, 3051 (1911). DIELS, Ebenda, *45*, 2228 (1912). — 6) FR. B. POWER u. BROWNING jun., Pharm. Journ. (4), *36*, 506 (1913). POWER u. SALWAY, Ebenda, p. 550. — 7) ST. MINOVICI, Ber. Chem. Ges., *41*, 1561 (1908). MINOVICI u. VLAHUTZA, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 747 (1912). — 8) J. MAUTHNER, Monatsh. Chem., *27*, 305, 421 (1906). MINOVICI u. HAUSKNECHT, Biochem. Ztsch., *38*, 46 (1911). Bromid: R. KOLM, Monatsh. Chem., *33*, 147 (1912). — 9) E. SALKOWSKI, Biochem. Zentr., *5*, 465 (1906). — 10) J. R. PARTINGTON, Journ. Chem. Soc. Lond., *99*, 313 (1911). — 11) A. WINDAUS, Ztsch. physiol. Chem., *65*, 110 (1910). — 12) S. YAGI, Arch. exp. Pathol., *64*, 141 (1910). — 13) A. GRIGAUT, Soc. Biol., *72*, 914 (1912). — 14) L. TSCHUGAJEW u. P. KOCH, Lieb. Ann., *385*, 352 (1911). MOLINARI, Ber. Chem. Ges., *41*, 2785 (1908), hatte zwei Doppelbindungen angenommen. — 15) MAUTHNER, Monatsh. Chem., *28*, 1113 (1907); *30*, 635 (1909).

worben. Durch Behandlung des Cholesterins mit Natrium bei 150⁰ hatte schon vor längerer Zeit WALITZKY (1) einen Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{46}$ dargestellt, das Cholesten. Der Stammkohlenwasserstoff selbst (gesättigt) wäre das Cholestan $C_{27}H_{48}$ (2). Daß der Cholesterinsauerstoff Hydroxyl-O ist, wußte man gleichfalls seit längerer Zeit. Aber erst DIELS und ABDERHALDENS (3) gelang es, bei der Oxydation des Cholesterins durch CuO zu zeigen, daß da ein Keton $C_{27}H_{44}O$, das Cholestenon, entsteht; damit war erwiesen, daß Cholesterin ein sekundärer Alkohol ist und die Gruppe CHOH in Ringbindung vorkommt. Man kann das Cholestenon auch auf einem Umwege in Cholesterin zurückverwandeln:

Cholesterin: Cholestenon:

$$\begin{array}{c} C_{23}H_{39}-CH{=}CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2-CHOH \end{array} \quad \begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} C_{23}H_{39}-CH{=}CH_2 \\ | \quad \backslash \\ CH_2-CO \end{array}$$

Sowohl vom Cholestenon als vom Cholesterin selbst gelangt man durch Reduktion und Wasserstoffanlagerung zu dem gesättigten einwertigen Alkohol Dihydrocholesterin oder β-Cholestanol (4).

$$\begin{array}{c} C_{23}H_{39}-CH:CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2-CHOH \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} C_{23}H_{39}-CH_2-CH_3 \\ / \quad \backslash \\ CH_2-CHOH \end{array}$$

Mit Chromsäure und Eisessig erhält man aus letzterem ein gesättigtes Keton, β-Cholestanon (5):

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CO \end{array} \!\!> C_{23}H_{39}-CH_2-CH_3$$

Wenn man Cholesterin mit rauchender HNO_3 behandelt, entstehen gesättigte Mononitroderivate, ableitbar vom β-Cholestanol, welche wahrscheinlich einen neuen Ringschluß von der Vinylgruppe her erfahren (WINDAUS):

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CHOH \end{array} \!\!> C_{23}H_{39}-CH:CH_2 \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} CH \text{———————} \\ | \\ CHOH \end{array} \!\!> C_{23}H_{39}-CNO_2 \!\!\nearrow\!\! CH$$

Reduziert man dieses Derivat mit Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht NH_3 und ein gesättigtes Keton der Form

$$\begin{array}{c} C_{23}H_{39}\text{———}CNO_2 \\ / \quad \backslash \quad\quad \| \\ CHOH-CH-CH \end{array} \quad \begin{array}{c} +3H_2 \\ \rightarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} C_{23}H_{39}\text{———}CO \\ / \quad \backslash \quad\quad | \\ CHOH-CH-CH_2 \end{array} \quad \text{(Dehydro-cholestanon-ol)}$$

Aus diesem gewann WINDAUS (6) durch Phosphorpentachlorid das β-Chlorderivat des Dehydrocholestanons:

$$\begin{array}{c} C_{22}H_{37}\text{————}CO \\ / \quad\quad \diagdown\quad\quad | \\ CH_2-CHCl-CH-CH_2 \end{array}$$

---

1) W. E. WALITZKY, Compt. rend., *92*, 195 — 2) DIELS u. LINN, Ber. Chem. Ges., *41*, 544 (1908). — 3) DIELS u. ABDERHALDEN, Ebenda, *37*, 3099 (1904). DIELS u. LINN, *41*, 260, 544 (1908). — 4) DIELS u. ABDERHALDEN, Ebenda, *39*, 884 (1906). WILLSTÄTTER u. E. W. MAYER, Ebenda, *41*, 2199 (1908). — 5) DIELS u. ABDERHALDEN, Ebenda, *39*, 889 (1906). — 6) WINDAUS u. STEIN, Ebenda, *37*, 3702 (1904).

Wenn man dieses in Eisessiglösung mit rauchender HNO_3 oxydiert, so entsteht die Säure

$$\begin{array}{l} \quad C_{22}H_{37}\text{———COOH} \\ \;\diagup\quad\diagdown \\ CH_2\text{—CHCl—CH—COOH} \end{array}$$

Dies zeigt uns, daß die CO-Gruppe im Dehydrocholestanon einem hydrierten Ringe angehört. Im weiteren wurde aus diesem Chlorderivat die Säure

$$\begin{array}{l} \quad C_{22}H_{37}\text{———COOH} \\ \;\diagup\quad\diagdown \\ CH_2\text{—CHOH—CH—COOH} \end{array}$$

und durch Oxydation über die Ketodicarbonsäure

$$\begin{array}{l} \quad C_{22}H_{37}\text{———COOH} \\ \;\diagup\quad\diagdown \\ CH_2\text{—CO—CH—COOH} \end{array}$$

die Tetracarbonsäure

$$\begin{array}{l} \quad C_{22}H_{37}\text{——COOH} \\ \;\diagup\quad\diagdown \\ \text{COOH CH—COOH} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\;\; \text{COOH} \end{array}$$

erhalten.

Damit war nachgewiesen, daß die sekundäre Alkoholgruppe des Cholesterins in einem hydrierten Ring steht [Windaus und Stein (1)]. Die Aufspaltung dieses Ringes an der CHOH-Gruppe vollzieht sich bei der Oxydation des Cholesterins mit Kaliumhypobromit direkt unter Bildung der Dicarbonsäure

$$\begin{array}{l} \quad C_{22}H_{37}\text{—CH:}CH_2 \\ \;\diagup\quad\diagdown \\ \text{COOH } CH_2\text{—COOH} \end{array}$$

[Diels und Abderhalden, Windaus (2)].

Eine isomere, doch differente Säure entsteht in kleiner Menge nach Windaus (3) bei der Oxydation von Cholestenon mit neutralem $KMnO_4$ mit dem Hauptprodukte, einer gesättigten Ketomonocarbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$. Da die letztere bei weiterer Oxydation in die Tricarbonsäure $C_{26}H_{42}O_6$ übergeht, so muß wohl eine cyclisch gebundene CO-Gruppe vorhanden sein, welche unter Ringsprengung in COOH übergeht:

$$\text{COOH}-C_{23}H_{39}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2 \end{array}\right. \rightarrow \text{COOH}-C_{23}H_{39}\left\langle\begin{array}{l} COOH \\ \\ COOH \end{array}\right.$$

Die Existenz dieser Ketosäure ist wichtig, da sie uns zeigt, daß Cholestenon am wahrscheinlichsten dem Aufbau $CH_2{:}CH-C_{23}H_{39}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2 \end{array}\right.$ haben dürfte, d. h., daß die Vinylgruppe eine offene endständige Kette darstellt und daher die Doppelbindung nicht etwa einem ungesättigten Ring angehört. Die Säure $C_{27}H_{44}O_4$, die als Nebenprodukt auftritt, dürfte dann die Formel $\text{COOH}-\text{CHOH}-C_{23}H_{39}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2 \end{array}\right.$ besitzen. Da die erwähnte Ketomono-

---

1) G. Stein, Über Cholesterin, Diss. (Freiburg 1905). — 2) Windaus, Ber. Chem. Ges., *41*, 611, 2558 (1908); Arch. Pharm., *246*, 117 (1908). Diels u. Abderhalden, Ber. Chem. Ges., *36*, 3177 (1903); *37*, 3092 (1904). — 3) Windaus, Ebenda, *39*, 2008 (1906).

carbonsäure $C_{26}H_{42}O_3$ (neben CO_2) auch beim Kochen des Ozonids des Cholestenons mit Wasser entsteht (1), so dürfte die erwähnte Anschauung über die Stelle der Doppelbindung im Cholesterin derzeit recht gesichert sein. Noch eine zweite Kohlenstoffkette ließ sich eruieren. Da WINDAUS fand, daß bei der Oxydation von Cholesterin mit heißer rauchender HNO_3 Bernsteinsäure und Dinitro-Isopropan $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{NO_2}$ entsteht, so muß wohl die Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C\!<$ im Cholesterin vorkommen. Später ist es demselben Forscher gelungen (2) durch schrittweise Oxydation der obenerwähnten Ketodicarbonsäure $C_{27}H_{40}O_5$ zu Tricarbonsäure $C_{25}H_{40}O_6$, welche letztere in α-Oxyisobuttersäure und Tetracarbonsäure $C_{21}H_{30}O_8$ zerfällt, zu beweisen, daß es sich im Cholesterin offenbar um einen Isoamylrest handelt.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-C_{17}H_{26}-CH:CH_2$$

(an $C_{17}H_{26}$ hängen zwei CH_2-Gruppen, die über $CHOH$ zum Ring geschlossen sind:)

$$CH_2 \quad CH_2$$
$$CHOH$$

welchem die bei der Oxydation entstehende Säure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CHOH\cdot COOH$ entstammt. Daß neben der CHOH-Gruppe im hydrierten Ringe CH_2-Gruppen stehen, stimmt auch mit neueren Erfahrungen von WINDAUS (3) überein. Aus der Zahl der Wasserstoffatome in der Gruppe $C_{17}H_{26}$ folgt, daß darin mehrere hydrierte Ringe stecken dürften. WINDAUS (4) schließt aus seinen letzten Versuchen, daß sich für das Cholesterin mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitutionsformel

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2-C_{11}H_{17}$$

$$\begin{array}{ccccc} & CH & & CH & \\ H_2C & & C & & CH\cdot CH_3 \\ H_2C & & CH_2 & & CH \\ & CHOH & & CH_2 & \end{array}$$

ableiten läßt. Bemerkt sei, daß im voranstehenden die Cholesterinformel $C_{27}H_{46}O$ zugrunde gelegt wurde, welche derzeit von DIELS und WINDAUS bevorzugt wird, während die Formel $C_{27}H_{44}O$ besonders von MAUTHNER und SUIDA vertreten wurde; definitiv entscheiden läßt sich diese Frage noch nicht. Die Erforschung der Cholesterinkonstitution bietet große Schwierigkeiten, da beim stufenweisen Abbau fortwährend die Gefahr von Umlagerungen droht.

Nicht selten haben sich beim stufenweisen Abbau des Cholesterins deutliche Analogien mit der Terpenchemie ergeben. Erst kürzlich hat WINDAUS (5) gefunden, daß der bei dem oxydativen Abbau von Cholesterin öfters beobachtete wohlriechende Stoff mit Methylisohexylketon identisch ist, welches als Dihydroderivat des wichtigsten aliphatischen Terpenketons Methylheptenon aufgefaßt werden kann:

---

1) CH. DORÉE u. GARDNER, Journ. Chem. Soc., *93*, 1328 (1908). DIELS, Ber. Chem. Ges., *41*, 2596 (1908). — 2) WINDAUS, Ebenda, *41*, 2558 (1908). — 3) Vgl. WINDAUS, Ebenda, *44*, 1316 (1912). — 4) WINDAUS, Ebenda, *45*, 2421 (1912). — 5) WINDAUS, Ebenda, *46*, 1246 (1913).

Methylisohexylketon: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$

Methylheptenon: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$

Auch bieten die Farbenreaktionen der Cholesterine Vergleichspunkte mit Harzsäuren, nach MACH (1) vor allem mit der Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ dar, einem Retenabkömmling, welcher LIEBERMANNS Cholestolreaktion gleichfalls gibt. Doch fehlen alle bestimmten Anhaltspunkte zu einer Herleitung der Cholesterine von den Terpenen nicht nur in chemischer, sondern auch in physiologischer Richtung. Die von SCHRÖTTER (2) geäußerten Ansichten über die Cholesterinkonstitution mußten vom Autor selbst zurückgezogen werden. Es besteht aus allen diesen Gründen derzeit kein Anlaß, die Cholesterinkörper biochemisch an die Betrachtung der Terpene und Harze anzugliedern.

Hingegen ist die physiologische Parallele mit den übrigen komplexen Lipoiden der Zelle unleugbar da; die Verbindung mit hochmolekularen Fettsäuren, die ausgesprochene Sauerstoffaufnahme, geringe Quellbarkeit in Wasser haben sie mit den Phosphatiden gemein. OVERTON hat in seinen denkwürdigen Untersuchungen über die Stoffaufnahme in Zellen auch an die Cholesterine als Konstituenten der lipoiden Plasmahaut in erster Reihe gedacht. Allerdings mögen manche Phytosterinalkohole in Rinden, Milchsäften, Samenschalen bereits dem destruktiven Stoffwechsel angehören.

Zur quantitativen Bestimmung der Cholesterine verfährt man nach SCHULZE und BARBIERI (3) bei Pflanzenmaterial am besten, indem der Ätherextrakt mit alkoholischer KOH verseift wird und das Seifengemisch nach Verjagen des Alkohols mit Wasser aufgenommen, und nun das Cholesterin mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach RITTER (4) hat man dabei die Seifenmassen gut mit NaCl zu vermengen. Die Rückstände der Ätherausschüttelung werden in sehr wenig heißem Alkonol gelöst, aus welchem dann beim Erkalten die Cholesterinkörper krystallinisch ausfallen. Die von OBERMÜLLER (5) angewendete Verseifung mit Natriumäthylat soll nach CORPER (6) Fehler in der Cholesterinbestimmung bedingen. LEWKOWITSCH (7) schlug vor, Cholesterin mit Essigsäureanhydrid vollständig zu acetylieren und durch Feststellung der Verseifungszahl des Acetylproduktes das Cholesterin zu bestimmen. In Fetten aber ist die Acetylzahl zur quantitativen Cholesterinbestimmung nach NUKADA (8) unverwendbar. Weiter hat man die Bromierung, die Jodaddition (Jodzahl 68,3) und auch die Saponinfällungen zur Cholesterinbestimmung herangezogen. Der Cholesterylbenzoesäureester wurde von DORÉE und GARDNER (9) zur Ausfällung des Cholesterins verwendet. Endlich sind colorimetrische Verfahren angegeben (10).

---

1) H. MACH, Monatsh. Chem., *15*, 627 (1895). SEIFERT, Ebenda, *14*, 726 (1893). THOMS, Arch. Pharm., *235*, 39 (1896). WALITZKY, Ber. Chem. Ges., *9*, 1310 (1876); *18*, 1808. LATSCHINOFF, Ebenda, *12*, 1526. STEIN, Diss. (Freiburg 1905). — 2) H. SCHRÖTTER, Monatsh. Chem., *29*, 245, 749 (1908); *30*, 395 (1909). — 3) E. SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., *25*, 159 (1882). Übertragen der Verseifungsmethode für die Cholesterinbestimmung in tierischen Geweben. A. GRIGAUT, Soc. Biol., *71*, 441, 513 (1911); *72*, 1046 (1912). — 4) E. RITTER, Ztsch. physiol. Chem., *34*, 430 (1902). Modifikation: H. J. CORPER, Journ. Biol. Chem., *12*, 197 (1912). — 5) K. OBERMÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *16*, 143 (1892). — 6) H. J. CORPER, Journ. Biol. Chem., *11*, 37 (1912). — 7) J. LEWKOWITSCH, Ber. Chem. Ges., *25*, 65 (1892). — 8) NUKADA, Biochem. Ztsch., *14*, 424 (1908). — 9) DORÉE u. GARDNER, Proceed. Roy. Soc., *81*, 113 (1909). — 10) P. G. WESTON u. KENT, Journ. Med. Research, *26*, 523 (1912).

§ 2.
Sterinolipoide in Samen und Keimlingen.

Nach den bisherigen Erfahrungen darf es wohl als sicher gelten, daß eine gewisse Quantität Phytosterine ruhenden Samen nie fehlt. Die Untersuchungen von E. Schulze, Burchard, Heckel und Schlagdenhauffen (1) haben sowohl im Nährgewebe als im Embryo als auch in Samenschalen solche Stoffe kennen gelehrt. Deren Menge im Gesamtsamenmaterial kann bis 1,5 % steigen. Den vorliegenden Literaturangaben entnehme ich die folgenden Zahlen:

Fett von Zea Mays	1,33 bis 1,4%	Phytosterin (Hopkins).
Fett von Cocos nucifera	0,09 bis 0,3	Phytosterin, Kedrowitsch, Ztsch. Nahr.- u. Genußmittel *24*, 334 (1912).
Samenfett v. Carya olivaeformis	0,28	Phytosterin (Deiler u. Fraps, Amer. Chem. Journ. *43*, 90 (1910).
Samen von Beta, geschält	0,96	Strohmer u. Fallada, Chem. Zentr. (1906), *I*, 1440.
Ribes rubrum	1,58	R. Krzizan, Chem. Zentr. (1909), *I*, 455.
Fett aus Rubus idaeus	0,7	R. Krzizan, Chem. Zentr. (1907), *II*, 923.
Fett aus Brombeersamen	0,6	R. Krzizan, Chem. Zentr. (1908), *I*, 756.
Fett aus Glycine hispida	0,7	H. Matthes u. Dahle, Arch. Pharm. *249*, 436 (1911).
Samen von Lupinus luteus, geschält	0,137	Schulze u. Barbieri, Journ. prakt. Chem. *25*, 159 (1882).
Samen von Gossypium	0,79	Raumer, Zeitschr. angew. Chem. 1898, p. 555.
Fett von Rhamnus cathartica	0,48	Krassowski, Chem. Zentr. (1906), *II*, 348.
Samen von Vitis vinifera	0,12	G. Paris, Staz. sper. agr. ital. *44*, 669 (1911).
Samen von Sesamum indicum	1,32	Raumer, l. c.
Samen von Salvia nilotica	0,54	Parrozzani, Ann. Staz. Sper. Roma, *3*, 77 (1910).

Alle Phytosterinpräparate, die man bisher aus Samen dargestellt hat, sind vom tierischen Cholesterin sicher verschieden. Nach Windaus (2) ist das Cholesterindibromid in Äther-Eisessig schwerer löslich als alle pflanzlichen Cholesterinkörper die man bisher kennt. Ferner ist die Löslichkeit in Chloralhydrat bei Cholesterin und Phytosterinen verschieden (3). Eine sehr große Zahl der Samenphytosterine ist wohl identisch mit dem durch Burian (4) und durch Ritter (5) zuerst aus Weizenkeimen rein dargestellten

1) E. Schulze u. Barbieri, l. c. H. Burchard, Diss. (Rostock 1889). Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend., *102*, 1317 (1886). — 2) Windaus, Chem.-Ztg. (1906), p. 1011. — 3) H. Scherer, Diss. (Straßburg 1909). — 4) R. Burian, Monatsh. Chem., *18*, 551 (1897). — 5) E. Ritter, Ztsch. physiol. Chem., *34*, 461 (1902).

Sitosterin. Dieses Phytosterin hat dieselbe Formel und, soweit bekannt, dieselbe Konstitution wie das tierische Cholesterin.

Verschiedene den Abbauprodukten des Cholesterins ganz analoge Sitosterinderivate wurden von BURIAN, WINDAUS und PICKARD und YATES dargestellt (**1**). Sitosterin hat einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als Cholesterin (137 gegen 148,5°) und eine geringere spezifische Drehung (links) [α_D—26,71° gegen —29,92°]; auch die Krystallform ist verschieden. Mit Sitosterin sicher identisch sind Präparate aus Physostigma venenosum, wo HESSE (**2**) zuerst das pflanzliche Phytosterin vom tierischen Cholesterin unterschied (WINDAUS und HAUTH, l. c.), aus Zea Mays nach GILL und TUFTS (**3**), ferner kennt man Sitosterin aus Leinöl, Öl von Gossypium, Laurus, Lippia [WINDAUS und WELSCH (**4**)], vom Cacaofett [MATTHES und ROHDICH (**5**), von Erythrina subumbrans (**6**). Mit großer Wahrscheinlichkeit dürfen weitere Phytosterinpräparate als unreines Sitosterin angesehen werden, wie jene aus Pisum sativum (HESSE, l. c.), Lupinus luteus (SCHULZE und BARBIERI, l. c.), Colchicum autumnale [PASCHKIS (**7**)], Juglans regia [MENOZZI (**8**)], Petroselinum sativum [MATTHES (**9**)], Brucea antidysenterica [Lam. [POWER und SALWAY (**10**)], Chailletia toxicaria [POWER und TUTIN (**11**)], Moringa pterygosperma [VAN ITALLIE (**12**)], Phaseolus vulgaris [JACOBSON (**13**)], Vitis vinifera [PARIS (**14**)], Strychnos nux vomica [HEIDUSCHKA (**15**)], Casimiroa edulis [POWER und CALLAN (**16**)]. Sitosterin kommt vielleicht noch vor im Olivenöl (**17**), Sesamöl (**18**) und in den Samen von Cycas circinalis (**19**), Beta (**20**), Cheiranthus (**21**) und anderen. Sitosterin gibt die gleichen Farbenreaktionen wie Cholesterin.

Einen Begleitkörper des Sitosterins aus Weizenkeimen beschrieb RITTER als Parasitosterin.

Ein zweites, gut definiertes und verbreitet vorkommendes Sterinolipoid aus Samen erkannte WINDAUS (**22**) in dem zuerst aus Physostigmasamen isolierten Stigmasterin, welches die Zusammensetzung $C_{30}H_{48}$ (oder H_{50}?)O hat. Es ließ sich vom Sitosterin durch sein schwerlösliches Dibromid abtrennen. Durch den hochgelegenen Schmelzpunkt (170°) und die starke Linksdrehung ([α]$_D$—45,01°) ist es leicht vom Sitosterin zu unterscheiden. Die Krystalle sind mit Sitosterin isomorph. Stigmasterin gibt gleichfalls die Farbreaktionen des Cholesterins. Nach MATTHES (**23**)

---

1) BURIAN, l. c. WINDAUS u. HAUTH, Ber. Chem. Ges., *39*, 4378 (1906); *40*, 3681 (1907). PICKARD u. YATES, Journ. Chem. Soc., *93*, 1928 (1908). — **2**) O. HESSE, Lieb. Ann., *192*, 175 (1878). — **3**) GILL u. TUFTS, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 498 (1903). — **4**) WINDAUS u. A. WELSCH, Ber. Chem. Soc., *42*, 612 (1909). — **5**) H. MATTHES u. ROHDICH, Ebenda, *41*, 19 (1908). Über Gossypiumphytosterin auch HEIDUSCHKA u. GLOTH, Pharm. Zentr.halle, *49*, 836 (1908). MATTHES u. HEINTZ, Arch. Pharm., *247*, 161 (1909). — **6**) N. H. COHEN, Chem. Zentr. (1909), *II*, 1576. — **7**) H. PASCHKIS, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 356 (1884). — **8**) A. MENOZZI u. MORESCHI, Chem. Zentr. (1910), *I*, 1777. — **9**) MATTHES u. HEINTZ, Ber. pharm. Ges., *19*, 325 (1909). — **10**) F. B. POWER u. SALWAY, Pharm. Journ. (4), *25*, 126 (1907). — **11**) POWER u. FR. TUTIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 1170 (1906). — **12**) VAN ITALLIE u. NIEUWELAND, Arch. Pharm., *244*, 159 (1906). — **13**) H. JACOBSON, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 32 (1888). — **14**) G. PARIS, Staz. sper. agr. ital., *44*, 669 (1911). — **15**) A. HEIDUSCHKA u. WALLENREUTER, Arch. Pharm., *250*, 398 (1912). — **16**) FR. B. POWER u. CALLAN, Journ. Chem. Soc. Lond., *99*, 1993 (1911). BICKERN, Arch. Pharm., *241*, 166 (1903) „Casimirol". — **17**) G. SANI, Chem. Zentr. (1903) *I*, 93. GILL u. TUFTS, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 498 (1903). — **18**) VILLAVECCHIA u. FABRIS, Chem. Zentr. (1897), *II*, 772. CANZONERI u. PERCIABOSCO, Ebenda (1904), *I*, 45. — **19**) J. VAN DONGEN, Ebenda (1903), *I*, 1313. — **20**) NEVILLE, Ebenda (1912), *II*, 843. — **21**) MATTHES u. BOLTZE, Arch. Pharm., *250*, 211 (1912). — **22**) A. WINDAUS u. HAUTH, Ber. Chem. Ges., *39*, 4378 (1906). JAEGER, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *25*, 334 (1906). — **23**) H. MATTHES u. DAHLE, Arch. Pharm., *249*, 436 (1911).

findet sich dasselbe Sterin in der Sojabohne, wo KLOBB (1) ein besonderes „Sojasterol" angibt, ferner wahrscheinlich in der Cacaobutter (2), wohl auch in Cucurbitaceen [Ecballium (3), Cucurbita (4)], und nach COHEN (5) in den Samen von Erythrina subumbrans.

Ein weiteres Sterinpräparat aus Rüböl gaben WINDAUS und WELSCH (6) als Brassicasterin an. Es entspricht der Zusammensetzung $C_{28}H_{46}O$, hat den Schmelzpunkt 148°, die spez. Drehung —64,25°. Nach COHEN könnte es auch in Erythrina subumbrans vorkommen; sonst ist es bisher nirgends nachgewiesen. Das „Ampelosterin" aus Vitis von SANI (7), sowie das aus Cocosbutter von MATTHES (8) beschriebene Phytosterinpräparat sind noch ungewisser Zugehörigkeit. Häufig werden wohl mehrere Sterinolipoide gemeinsam vorkommen, wie HEIDUSCHKA und WALLENREUTER in Strychnossamen drei solche Substanzen unterscheiden konnten.

LINDENMEYER (9) gab an, daß bei Erbsen der Phytosteringehalt mit zunehmender Reife steigt. Aus neuerer Zeit fehlen Untersuchungen über das Verhalten der Phytosterine in reifenden Samen.

Bei der Samenkeimung nimmt den Untersuchungen von SCHULZE und BARBIERI (10) zufolge die Quantität der Sterine zu und es treten in den Keimpflanzen von Lupinus luteus Phytosterine von höherem Schmelzpunkt auf. In ungekeimten Samen von Lupinus luteus war der Phytosteringehalt 0,137 %, in etiolierten Keimlingen 0,20 %. Etiolierte Keimpflanzen von Triticum und Lolium perenne enthielten mehr als doppelt soviel Phytosterin als das ungekeimte Material.

Für die einzelnen Teile der etiolierten Lupinenkeimlinge im Vergleiche zu ungekeimten Samen geben die genannten Autoren folgende Phytosterinmengen in Prozenten der Trockensubstanz an:

	I.	II.
Ungekeimte Samen	0,152%	0,135%
Keimlinge	0,306	0,324
Cotyledonen der letzteren	0,392	0,391
Die übrigen Teile	0,227	0,258

In grünen am Lichte erzogenen Keimlingen soll nach SCHULZE und BARBIERI nur sehr wenig Phytosterin vorkommen. Wie diese Differenz zu erklären ist, ist noch unbekannt. Das Phytosterin aus den Cotyledonen war nur sehr wenig verschieden von dem Phytosterin der ungekeimten Samen. Hingegen ließ sich aus Hypocotyl und Wurzel ein abweichender Stoff vom Schmelzpunkt 158—159° isolieren, welcher von SCHULZE als Caulosterin unterschieden wurde. Caulosterin ist linksdrehend: $[\alpha]_D$—49,6°. Für das Cotyledonenphytosterin ergab sich F 136—137° und $[\alpha]_D$—36,4°. Caulosterin gibt die HESSEsche Probe.

Mehrfach wurden in den Samenschalen von Leguminosen Stoffe vom Charakter der Phytosterine angetroffen, die jedoch wahrscheinlich

---

1) P. KLOBB u. BLOCH, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 422 (1907). — 2) MATTHES u. ROHDICH, Ber. Chem. Ges., *41*, 1591 (1908). — 3) F. B. POWER u. MOORE, Journ. Chem. Soc. Lond., *95*, 1985 (1909). — 4) POWER u. SALWAY, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 346, 360 (1910). — 5) N. H. COHEN, Chem. Zentr. (1909), *II*, 1576. — 6) WINDAUS u. WELSCH, Ber. Chem. Ges., *42*, 612 (1909). — 7) G. SANI, Accad. Linc. Roma (5), *13*, II, 551 (1904). — 8) MATTHES u. ACKERMANN, Ber. Chem. Ges., *41*, 2000 (1908). — 9) O. LINDENMEYER, Diss. (Tübingen 1863), zit. b. HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem., *1*, 82 (1877). — 10) E. SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., *25*, 159 (1882).

eine differente physiologische Bedeutung haben. Es pflegen ihnen schwer trennbare Fettalkohole (von Lupinenschalen gab JACOBSON Cerylalkohol an) anzuhaften. LIKIERNIK (1) isolierte aus der Testa von Lupinus luteus zuerst das Lupeol, dem er die Formel $C_{26}H_{42}O$ gab; ein einwertiger Alkohol unbekannter Konstitution von hohem Schmelzpunkt (265°), rechtsdrehend ($[\alpha]_D + 27,06°$). Lupeol färbt sich mit Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 violettrot; wenn man die Chloroformlösung mit H_2SO_4 schüttelt, so färbt sich die Probe nach einiger Zeit braun. Das Lupeol ist, wie heute bekannt, ein in Rinden, Milchsaft, Blüten verbreiteter Stoff, der öfters als Zimtsäureester, aber nie als Fettsäurester beobachtet wurde. Seine physiologische Bedeutung dürfte nicht in der Rolle von Zellipoiden zu suchen sein. Bei Pisum kommt nach LIKIERNIK ein Phytosterin in den Samenschalen vor, das im Schmelzpunkt mit HESSES Phytosterin übereinstimmt. In Phaseolussamenschalen fand der genannte Forscher das lupeolartige Phasol (F 189—190°), rechtsdrehend ($[\alpha]_D + 30,6$), zusammen mit dem linksdrehenden Paraphytosterin F 149—150°, $[\alpha]_D - 44,1°$, $C_{24}H_{40}O$ oder $C_{25}H_{42}O$. Das letztere Phytosterin gibt, wie das Phytosterin aus der Testa von Pisum, die Cholestolprobe sowie die Reaktion nach SALKOWSKI-HESSE. Das Phasol zeigt diese Reaktionen weit schwächer. Ein weiteres rechtsdrehendes Sterin gaben endlich POWER und MOORE (2) von den Coloquinthensamen an, welches die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ und den Schmelzpunkt 158—160° hat; es wird begleitet von einem optisch inaktivem Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, H_2O (F 160—162°).

§ 3.

Sterinolipoide in anderen Teilen von Phanerogamen.

Rhizome, Wurzeln. Man dürfte aus physiologischen Gründen vermuten, daß die Phytosterine unterirdischer Reservestoffbehälter den Samenphytosterinen sehr ähnlich sind, und es wäre speziell das Sitosterin auch hier zu erwarten. Bei erneuter Nachprüfung wäre daher z. B. das sogenannte „Hydrocarotin" der Möhrenwurzel, das „Angelicin" der Wurzel von Archangelica officinalis mit den Samenphytosterinen genau zu vergleichen (3). Bisher hat man jedoch die meisten besser studierten Phytosterinen aus Wurzeln und Rhizomen als spezielle Phytosterinkörper angegeben. So soll nach RÜMPLER (4) das durch LIPPMANN zuerst in der Zuckerrübe nachgewiesene Sterin von allen Sterinen verschieden sein und wurde als Betasterin $C_{26}H_{44}O$ beschrieben. Es wird charakterisiert durch optische Inaktivität, niederen Schmelzpunkt (117°) und einige Abweichungen in den Farbenreaktionen. Der Gehalt an Linksphytosterin („Hydrocarotin") in der Möhrenwurzel beläuft sich nach EULER und NORDENSON (5) auf 1,3 g aus 23 kg Material. Es wird begleitet von einer noch geringeren Menge eines Sterins der Formel $C_{26}H_{42}O_4$, F 283°, welches die Reaktion nach SALKOWSKI-HESSE schön zeigt. Vielleicht ist dieses Daucosterin ein Oxydationsprodukt der gewöhnlichen Phytosterine. Aus dem Rhizom von

1) A. LIKIERNIK, Ber. Chem. Ges., *24*, 183, 2709 (1891); Ztsch. physiol. Chem., *15*, 415 (1891). E. SCHULZE, *41*, 474 (1904). — 2) F. B. POWER u. MOORE, Journ. Chem. Soc. Lond., *97*, 99 (1910). — 3) Daucus: FROEHDE, Journ. prakt. Chem., *102*, 7. HUSEMANN, Arch. Pharm., *129*, 30. F. REINITZER, Monatsh. Chem., *7*, 598. ARNAUD, Compt. rend., *102*, 1319. Archangelica: BRIMMER, Lieb. Ann., *180*, 269 (1876). — 4) A. RÜMPLER, Ber. Chem. Ges., *36*, 975 (1903). LIPPMANN, Ebenda, *20*, 3201 (1888); *32*, 1210 (1899). — 5) H. EULER u. E. NORDENSON, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 228 (1908).

Apocynum androsaemifolium gab MOORE (1) das Androsterin $C_{30}H_{50}O$ F 208—210°, α_D + 29,9 und das Homandrosterin $C_{27}H_{44}O$, F 192° an. Dem Androsterin homolog ist nach POWER (2) das Taraxasterin $C_{29}H_{47} \cdot OH$ aus der Wurzel von Taraxacum officinale. Seine Konstanten sind F = 221°; $[\alpha]_D$ + 96,3°. Es wird begleitet vom Homotaraxasterin $C_{25}H_{39} \cdot OH$, F = 163—4°, $[\alpha]_D$ + 25,3°. Das Verosterin ist durch POWER und ROGERSON (3) im Rhizom der Veronica virginica gefunden: $C_{27}H_{46}O$, H_2O; F 135 bis 136°, linksdrehend. Vielleicht ist das Linksphytosterin aus der Wurzel von Ipomoea orizabensis mit Verosterin identisch, ebenso jenes aus der Wurzel von Convolvulus Scammonia (4). Das Onocerin in der Wurzel von Ononis spinosa, $C_{26}H_{44}O_2$ („Onocol") ist nach THOMS (5) ein zweiwertiger sekundärer Sterinalkohol. Lupeol (s. o.) finde ich bisher nur von der Wurzel des Phyllanthus distichus erwähnt (6). Sonst sind Phytosterine untersucht aus der Wurzel von Hydrastis canadensis, Aristolochia argentea, Hygroptila spinosa (7), Rhizom von Gelsemium sempervirens (8), Wurzel von Echinophora spinosa L. (9), Rumex Ecklonianus Meissn. (10). Iris versicolor (Rhizom) (11), Wurzel von Lasiosiphon Meissnerianus (12), von Withania somnifera (13), Bryonia dioica, wo ein Alkohol Bryonol $C_{22}H_{34}O_2(OH)_2$ F 210 bis 21?° neben einem Phytosterin von üblichem Charakter durch POWER und MOORE (14) angegeben wird; Fagara xanthoxyloides, wo durch PRIESS (15) ein Fagarol $C_{20}H_{18}O_6$ (F 127—128°, Reaktion SALKOWSKI-HESSE positiv) isoliert wurde; Rhizom von Caulophyllum thalictroides ($C_{27}H_{46}O$, F 153°) (16); Wurzel von Phaseolus multiflorus ($C_{27}H_{46}O$, F 130°) (17).

In Laubblättern, wo REINKE (18) zuerst auf Sterinolipoide aufmerksam machte, sind derartige Bestandteile wohl überall vorhanden, aber noch recht wenig untersucht. Man darf sitosterinartige Körper wohl auch hier erwarten, wenn auch erst aus neuerer Zeit bestimmte Angaben in dieser Richtung für Ipomoea purpurea, Oenanthe crocata und Anona muricata vorliegen (19). Vielleicht wird eine erneute Bearbeitung des Phytosterins aus Grasblättern, aus denen schon TSCHIRCH (20) ein Präparat der Formel $C_{?}H_{44}O$, H_2O (F 138,5°) dargestellt hat (dieser Autor bemerkt, daß die verschiedensten Pflanzenblätter den gleichen Körper lieferten) angezeigt sein. In den Exkrementen der Pflanzenfresser erscheint wahrscheinlich ein Abbauprodukt des Blätterphytosterins (Hippokoprosterin) (21). Interessante Angaben hinsichtlich der Sterine aus Olivenblättern liegen von POWER und TUTIN (22) vor. Hier ist eine ganze Reihe von sterinartigen

1) CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc. Lond., *95*, 734 (1909). — 2) FR. B. POWER, Ebenda, *101*, 2411 (1913). — 3) F. B. POWER u. ROGERSON, Ebenda, *97*, ?44 (1910). — 4) POWER u. ROGERSON, Ebenda, *101*, 1 (1912); Trans. Chem. Soc. Lond. (1912), p. 398. — 5) H. THOMS, Ber. Chem. Ges., *29*, 2985 (1896). F. v. HEMMELMAYR, Monatsh. Chem., *27*, 181 (1906). — 6) J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *45*, 1156 (1908). — 7) KERSTEIN, Arch. Pharm., *228*, 52 (1890). O. HESSE, Ebenda, *233*, 684 (1895). WARDEN, Ber. Chem. Ges., *25*, Ref. 685 (1892). — 8) MOORE, Journ. Chem. Soc. Lond., *97*, 2223 (1910). — 9) TARBOURICH u. HARDY, Chem. Zentr. (1907), *II*, 969. — 10) TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc. Lond., *98*, 1 (1910). — 11) POWER u. SALWAY, Amer. Journ. Pharm., *83*, 1 (1911). — 12) ROGERSON, Ebenda, p. 49. — 13) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc. Lond., *99*, 490 (1911). — 14) POWER u. MOORE, Ebenda, p. 937. — 15) H. PRIESS, Ber. Pharm. Ges., *21*, 227 (1911). — 16) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *?*, 191 (1913). — 17) POWER u. SALWAY, Pharm. Journ. (4), *36*, 550 (1913). — 18) REINKE, Ber. Botan. Ges., *3*, p. LV (1885). A. HANSEN, Arb. a. d. botan. Inst. Würzburg, *3*, 123 (1884). — 19) POWER u. ROGERSON, Amer. Journ. Pharm., *80*, 1 (1908). TUTIN, Pharm. Journ., *33*, 296 (1911). CALLAN u. TUTIN, Ebenda, *87*, 3 (1912). — 20) TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *14*, 82 (1896). — 21) DORÉE u. GARDNER, Proceed. Roy. Soc., *80*, B, 212 (1908). — 22) POWER u. TUTIN, Proc. Chem. Soc., *24*, 117 (1908). Früher: CANZONERI, Gazz. chim. ital., *36*, II, 372 (1906).

Alkoholen abgeschieden worden: Oleasterol $C_{20}H_{34}O$, einwertiger Alkohol, F 174°; Oleanol $C_{31}H_{50}O_3$, H_2O, enthält 2 OH-Gruppen, von denen jedoch die eine Phenolcharakter hat, F 303—304°, rechtsdrehend: a + 78,3°. Olestranol $C_{25}H_{42}O_2$, F 217°, ein niederes Homologes von Oxyphytosterin. Homolestranol $C_{27}H_{46}O_2$, F 210°, dem Oxyphytosterin isomer, rechtsdrehend (+ 71°), beide dem Oleasterol sehr ähnlich. Die Physiologie dieser Stoffe näher zu beleuchten, wäre eine interessante Aufgabe. Aus Lippia scaberrima Sond. gewannen POWER und TUTIN (**1**) außer einem Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, H_2O (F 134°), welches mit einem Phytosterin aus Gynocardia identisch war, das Lippianol $C_{25}H_{36}O_4$, einen einwertigen Alkohol mit den Konstanten F 300—308° und α_D + 64,9°.

Die Blätter von Prunus serotina enthalten nach POWER und MOORE (**2**) das Prunol $C_{31}H_{50}O_3$, einwertig, F 275—77°; mit H_2SO_4 + Essigsäureanhydrid eine rote Farbenreaktion gebend. Aus Euphorbia pilulifera gewannen POWER und BROWNING (**3**) außer Phytosteringlucosid das Jambulol, $C_{16}H_3O_4(OH)$, farblose Nadeln aus Pyridin, F 328°, wohl kein Sterinolipoid, und das dem Androsterin und Taraxasterin homologe Euphosterol $C_{25}H_{39}(OH)$, F 275°. TUTIN und CLEWER (**4**) isolierten aus dem Kraut der Cluytia similis (Euphorbiac.) das Cluytiasterin $C_{27}H_{44}O$, F 159°, $[\alpha]_D$ —5,6°. Das von HEYL und HEPNER (**5**) aus Zygadenusblättern gewonnene Präparat muß wohl Sitosterin sein, ebenso der von ZELLNER (**6**) aus Pilzgallen von Rhododendron ferrugineum (Exobasidium Vaccinii) Phytosterinhauptbestandteil, der von einem hochschmelzenden (F 280°) begleitet wird. Sonstige Angaben beziehen sich auf Phytosterine in den Blättern von Erythroxylon hypericifolium (**7**), Aethusa cynapium (**8**), Grindelia (**9**) und Ornithogalum thyrsoides (**10**).

Blüten. Aus verschiedenen Blüten, namentlich Blütenköpfchen von Compositen wurden Phytosterinpräparate gewonnen, die jedoch noch nicht in jeder Hinsicht klargestellt sind. COHEN (**11**) hat dargelegt, daß das zuerst von KLOBB (**12**) dargestellte „Anthesterin" aus Anthemis nobilis wohl nichts anderes als Lupeol ist. KLOBB gibt diesem Stoff die Formel $C_{31}H_{52}O$, 3 H_2O, die Konstanten F 195°, α_D + 79,4°. Aus den Blüten von Arnica montana isolierte KLOBB (**13**) ein zweiwertiges Arnisterin $C_{28}H_{46}O_2$ („Arnidiol") von höherem Schmelzpunkt (250°) und stärker rechtsdrehend; aus den Blüten von Tussilago Farfara das zweiwertige Faradiol (F 210°) und Linksphytosterin $C_{28}H_{48}O$, F 127—129° (**14**); ferner aus Matricaria Chamomilla ein Gemisch zweier Linksphytosterine, ein einwertiges Phytosterin auch aus Antennaria dioica. Aus Tanacetumblüten stellten MATTHES und SERGER ein sitosterinartiges Phytosterin dar (**15**). Für die Calendulablüten nahmen HILGER und KIRCHNER (**16**) die Identität des gelben Farbstoffes mit Phy-

---

1) POWER u. TUTIN, Arch. Pharm., *245*, 337 (1907). — **2**) POWER u. MOORE, Journ. Chem. Soc. Lond., *97*, 1099 (1910). — **3**) FR. B. POWER u. BROWNING jr., Pharm. Journ. (4), *36*, 506 (1913). — **4**) FR. TUTIN u. H. W. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *101*, 2221 (1912). — **5**) F. W. HEYL u. HEPNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 803 (1913). — **6**) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *34*, 311 (1913). — **7**) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *102*, 1317. — **8**) POWER u. TUTIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 1461 (1905). — **9**) POWER u. TUTIN, Chem. Zentr. (1906), *II*, 1623. — **10**) POWER u. ROGERSON, Pharm. Journ. (4), *30*, 326 (19[illegible]) — **11**) N. H. COHEN, Arch. Pharm., *246*, 520 (1908). — **12**) M. T. KLOBB, Bull. Soc. Chim. (3), *27*, 1229 (1902); Compt. rend., *138*, 763 (1904); *148*, 1272 (19[illegible]); *152*, 327 (1911); Ann. de Chim. et Phys. (8), *24*, 134 (1911). — **13**) KLOBB, Compt. rend., *140*, 1700 (1905); Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1075 (1905); *35*, 741 (1906). — **14**) KLOBB, Compt. rend., *149*, 999 (1909); Ann. de Chim. et Phys. (8), *22*, 5 (19[illegible]) — **15**) MATTHES u. SERGER, Arch. Pharm., *247*, 418 (1909). — **16**) HILGER u. KIRCHNER, Botan. Zentr., *57*, 354 (1894). KIRCHNER, Diss. (Erlangen 1892).

sterinfettsäureestern an. MARINO-ZUCCO (1) berichtete über einen zweiwertigen Phytosterinalkohol $C_{28}H_{47}O(OH)_2$ aus den Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium (Insektenpulver), den er für ein höheres Homologon des Cholesterins hielt (F 170—176°). Weitere Befunde von Linksphytosterinen rühren her von ROGERSON (2) für die Blüten von Trifolium incarnatum, von KLOBB (3) für Verbascum Thapsus (Verbasterol, Formel unsicher, F 142—144°, α_D —3,3°), Tilia europaea und die ganze blühende Pflanze von Linaria vulgaris.

Rinden. Die chemische Untersuchung zahlreicher Rindendrogen hat die Gelegenheit zur Feststellung weiter Verbreitung von Cholesterinkörpern auch hier gegeben. Doch ist es ziemlich schwierig, bei diesen Körpern die Grenze der Zugehörigkeit zu den Sterinen zu ziehen, da es anscheinend verschiedene Übergänge zu Sesquiterpenen und Harzalkoholen gibt. Im übrigen wird wohl auch hier zwischen den häufig als Fettsäureester auftretenden Linksphytosterinen und den hochschmelzenden rechtsdrehenden lupeolartigen Sterinen zu unterscheiden sein, die physiologisch und chemisch zwei Gruppen bilden dürften. Zu der ersten Gruppe gehören die Phytosterine, welche SALWAY und THOMAS (4) von Brucea antidysenterica, POWER und TUTIN (5) von Olea europaea angeben, ferner wohl das mit Palmitinsäure in der Rinde von Prunus serotina gefundene Sterin (6), vielleicht auch die Rhamnusphytosterine, von denen jenes aus Rhamn. Purshiana (Rhamnol) $C_{20}H_{34}O$, F 135—136° vielleicht mit Quebrachol identisch ist (7); Rhamnosterin aus Rhamn. cathartica wird von TSCHIRCH (8) als $C_{13}H_{28}O_2$ mit F 83—85° beschrieben. Die Rinde von Evonymus atropurpurea lieferte ROGERSON (9) das Evonysterol $C_{31}H_{51}O(OH)$, F 137°, $[\alpha]_D$ —28,2°, phytosterinähnlich, das Homoevonysterol $C_{40}H_{69}O(OH)$, F 133 bis 134° und Atropurol, $C_{27}H_{44}(OH)_2$, inaktiv, F 283—285°. POWER und SALWAY (10) wiesen ein Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, F 130—133°, in der Rinde von Erythrophloeum guineense nach. Andere Sterine werden gewonnen aus Tilia und Sambucus (11). Mit Sitosterin ließ sich bisher kein Rindensterin identifizieren.

Die lupeolartigen Rechtssterine scheinen öfters als Cinnamylester vorzukommen. Sicheres Lupeol ist nach SACK und TOLLENS (12) das Sterin aus der Rinde von Roucheria Griffithiana Planch. Das Olenitol, $C_{14}H_{10}O_6$, F 265°, wurde von POWER und TUTIN (5) aus Olivenrinde isoliert, ein Phytosterin aus Cleistanthus collinus Bth. durch DEKKER (12). Nach TRAUBENBERG (13) gehört auch das Betulin der Birkenrinde: $C_{27}H_{40}O_2$, mit zwei Hydroxylgruppen, F 252°, α_D + 15,68° zu den zweiwertigen Rechtsphytosterinen, da es eine Reihe der für die Phytosterine charakteristischen Farbenreaktionen gibt; daraus wurde auch ein Keton dargestellt.

Als Verwandte der Sterine hat man vielfach eine Reihe von Stoffen aus Cinchonarinden angesehen, welche manche Cholesterinreaktionen, be-

---

1) F. MARINO-ZUCCO, Gazz. chim. ital., *19*, 209 (1889). — 2) H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc. Lond., *97*, 1004 (1910). — 3) KLOBB, Ann. de Chim. et Phys. (8), *24*, 410 (1911); Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 1210 (1906). Zusammenstellung in Bull. Sci. Pharm., *17*, 160 (1910). — 4) A. H. SALWAY u. THOMAS, Pharm. Journ. (4), *25*, 128 (1907). — 5) POWER u. TUTIN, Proc. Chem. Soc., *24*, 117 (1908). — 6) H. FINNEMORE, Pharm. Journ, (4), *31*, 604 (1910). — 7) JOWETT, Chem. Zentr. (1905), *I*, 388. — 8) TSCHIRCH u. BROMBERGER, Arch. Pharm., *249*, 218 (1911). — 9) H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 1040 (1912). — 10) FR. B. POWER u. SALWAY, Amer. Journ. Pharm., *84*, 337 (1912). — 11) BRÄUTIGAM, Pharm. Ztg., *43*, Nr. 105 (1898). — 12) SACK u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *37*, 4105 (1904). DEKKER, Pharm. Weekbl., *46*, 16 (1909). — 13) J. TRAUBENBERG, Chem. Zentr. (1912), *I*, 1815.

sonders die Probe nach SALKOWSKI-HESSE und die LIEBERMANNsche Cholestolprobe geben. LIEBERMANNS (1) Cholestol oder Oxychinoterpen, $C_{30}H_{48}O_2$, F 139° ist der Typus solcher Stoffe. HESSE (2) rechnete eine Reihe isomerer Substanzen der Formel $C_{20}H_{34}O$, wachsartiger Natur, wie Cupreol, Quebrachol, Cinchol in die Nähe der Cholesterinkörper.

Vielleicht fällt aber Cinchol mit dem Oxychinoterpen und Cinchocerotin (HELM) zusammen. Conduransterin aus Condurangorinde kommt nach CARRARA (3) teilweise als Zimtsäureester vor. Das Alcornol, $C_{22}H_{33}(OH)$, F 205°, $\alpha_D + 33{,}83°$ wurde von DÜNNENBERGER (4) aus der Alcornocorinde von Bowdichia virgilioides H. B. K. isoliert.

Über Harzstoffe und deren cholesterinartige Farbenreaktionen sei auf die Angaben von REINITZER, VESTERBERG und TSCHIRCH (5) verwiesen. Das Amyrin aus Elemi-Harz z. B. hat Eigenschaften, welche jenen der Cholesterine recht ähnlich sind (6), krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln, die Lösung ist rechtsdrehend. Nach VESTERBERG (7) besteht es aus zwei isomeren Alkoholen, $C_{30}H_{49}(OH)$, α-Amyrin, F 180—182°; β-Amyrin, F 193 bis 194°. Durch Reduktion entstehen die Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$ (Amyrilen). Icacin, $C_{47}H_{77}(OH)$ wurde von HESS (8) aus demselben Harz beschrieben. Die MACHsche Cholesterinreaktion mit eisenhältiger HCl wurde von WEYL (9) mit der RIBANschen Probe des Terpendihydrochlorids mit starkem $FeCl_3$ verglichen. Im Balsam von Dipterocarpusarten findet sich übrigens nach VAN ITALLIE (10) ein richtiges Rechtssterin, das Dipterocarpol, $C_{27}H_{46}O_2$, F 134—135°, $[\alpha]_D + 64{,}6°$, welches die Mehrzahl der Farbenreaktionen gibt.

Schließlich sei noch kurz auf die Phytosterine in Milchsaft hingewiesen, von denen Lupeol als Zimtsäureester in Guttapercha, als Essigsäureester im Dyera-Milchsaft durch ROMBURGH (11) nachgewiesen wurde. Aus dem Milchsafte der Alstonia costulata Miq. gaben SACK und TOLLENS (12) drei phytosterinartige Stoffe an: Alstol, $C_{24}H_{38}O$, F 158°, $\alpha_D + 56{,}4°$; Alstonin, $C_{14}H_{22}O$, F 191—192°, $\alpha_D + 49°$; Isoalstonin, $C_{14}H_{22}O$, F 163°, $\alpha_D + 65{,}5°$. COHEN (13) hingegen fand Alstonin und Alstol in diesem Milchsaft nicht, sondern Lupeol und α- und β-Amyrin. In der Balata fand COHEN β-Amyrinacetat (identisch mit α-Balalban von TSCHIRCH) und Lupeolester Auch der afrikanische Kautschuk enthält β-Amyrinacetat und Phytosterine; im Castilloakautschuk fand ULTÉE (14) β-Amyrinacetat, Lupeolacetat, α-Amyrin und dessen Acetat, im Ficuskautschuk nur α-Amyrinacetat. Von den Phytosterinen des Kautschuks ist eines merkwürdigerweise identisch mit den Isocholesterin aus Wollfett; Lupeol wurde hier nicht gefunden. Über andere Milchsaftharzalkohole oder Pseudophytosterole vgl. Bd. II (Cynanchol, Lactucerol usw.).

---

1) LIEBERMANN, Ber. Chem. Ges., *18*, 1803 (1885). — 2) O. HESSE, Lieb. Ann., *228*, 288 (1885). — 3) G. CARRARA, Gazz. chim. ital., *21*, 204 (1891). — 4) DÜNENBERGER, Botan. Zentr., *87*, 216 (1901). HARTWICH, Arch. Pharm., *238*, 341 (1900). — 5) F. REINITZER, Monatsh. Chem., *7*, 598 (1886). VESTERBERG, Kemiska studier ofver nagra hartser (Upsala 1890). TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl., *1* (Berlin 1906). — 6) E. BURI, Buchner Rep. Pharm., *25*, 193. — 7) VESTERBERG, Ber. Chem. Ges., *20*, 1242 (1887); *23*, 3186 (1890); *24*, 3834 (1891). — 8) HESSE, Lieb. Ann., *192*, 179 (1878). — 9) TH. WEYL, Dubois Arch., Physiol. Abt. (1886), p. 182. — 10) L. VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *49*, 314 (1912). — 11) P. VAN ROMBURGH, Kon. Akad. Amsterdam (Juni 1905); Compt. rend., *145*, 926 (1907). E. JUNGFLEISCH u. LEROUX, Compt. rend., *144*, 1435 (1907). — 12) SACK u. TOLLENS, Ber. Chem. Ges., *37*, 4110 (1904). — 13) N. H. COHEN, Arch. Pharm., *245*, 236 (1907); ebenda, p. 245; *246*, 510, 515, 592. Lupeol: Rec. trav. chim. Pays-Bas, *28*, 368 (1909). Amyrin: Ebenda, p. 391. — 14) A. J. ULTÉE, Chem. Weekbl., *9*, 773 (1912).

§ 4.

Sterinolipoide bei Pilzen und Bacterien.

Zweifellos sind Sterine auch bei höheren und niederen Pilzen allgemein verbreitet. Obwohl diese Stoffe nicht so gut bekannt sind, wie manche Phytosterine aus Blütenpflanzen, so deutet manches darauf hin, daß hier eigentümliche Sterine vorkommen. Schon BOEHM (1) fiel es bei den ersten Versuchen, Pilzphytosterine aus Boletus luridus und Amanita pantherina darzustellen, auf, daß diese Stoffe die Rotfärbung mit H_2SO_4 in Chloroformlösung nicht geben. Dieses Verhalten fand später TANRET (2) auch bei dem Ergosterin aus Mutterkorn, welches in der Tat bei höheren Pilzen nach den Arbeiten von ZELLNER (3), GORIS und MASCRÉ (4) und anderen weit verbreitet scheint: nach ZELLNER in Amanita muscaria, Polyporus, Trametes, Hypholoma, Ustilago; nach BAMBERGER (5) in Lycoperdon, Scleroderma. Das Ergosterin wird nach TANRET im Mutterkorn von einem ähnlichen, aber in Äther leichter löslichen Sterin, Fungisterin, begleitet; die erwähnten Arbeiten über andere Hutpilzsterine lassen darauf schließen, daß meist zwei Sterine gemeinsam vorkommen. Das Ergosteringemisch aus Armillaria mellea fand ZELLNER linksdrehend F 155°; aus Lactaria piperata bei 138° sinternd, bei 146° schmelzend; aus Pholiota squarrosa mit F 159°; aus Polyporus betulinus mit F 139—144° und $[\alpha]_D - 97{,}6°$. Ergosterin, dessen Formel nicht feststeht [$C_{27}H_{42}O$ nach TANRET, $C_{24}H_{40}O$ nach OTTOLENGHI (6)], schmilzt bei 165°, ist linksdrehend: $\alpha_D - 132°$ in Chloroformlösung. Es ist in H_2SO_4 klar löslich, und die Probe bleibt nach Schütteln mit Chloroform farblos. Fungisterin schmilzt bei 144°, ist linksdrehend ($\alpha_D - 22{,}4°$), Formel vielleicht $C_{25}H_{40}O$ (7). Für den Fliegenpilz scheint nach ZELLNER dasselbe Ergosterin anzunehmen zu sein, hingegen sind die Schmelzpunkte der von BAMBERGER und LANDSIEDL aus Scleroderma aurantium (Vaill.) dargestellten Präparate beträchtlich höher gelegen.

GÉRARD (8) wies Phytosterin auch für Mucor mucedo und die Flechte Sticta pulmonarea nach. In der Hefe fand NÄGELI schon 1878 Phytosterin, welches von GÉRARD und später von HINSBERG und ROOS (9) wieder untersucht wurde. Nach der Beschreibung ist es ein Linksphytosterin von 135—136° Schmelzpunkt und der spezifischen Drehung — 105°. Da von den letztgenannten Autoren der Schmelzpunkt mit 159° bestimmt wurde, so dürften mehrere ähnliche Stoffe in Mischung vorhanden sein. Die Formel wird mit $C_{26}H_{44}O$ angegeben. Mit konzentrierter H_2SO_4 gibt es eine rote Lösung; auf Wasserzusatz entsteht ein grüner Niederschlag der in CCl_4 mit grüner Farbe löslich ist. Fettsäurephytosterine sind bisher in Pilzen nicht nachgewiesen. Es wäre

1) R. BOEHM, Arch. exp. Pathol., *19*, 60 (1885). — 2) C. TANRET, Journ. Pharm. et Chim. (5), *19*, 225 (1889); Compt. rend., *108*, 98 (1889); *147*, 75 (1908); Ann. de Chim. et Phys. (8), *15*, 313 (1908). — 3) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *26*, 727 (1905); *29*, 45, 1171 (1908); *32*, 133 (1911); ebenda, p. 1057; Anz. Wien. Ak., *42*, 423 (1910); Monatsh. Chem., *34*, 321 (1913). — 4) A. GORIS u. MASCRÉ, Compt. rend., *153*, 1082 (1911). — 5) M. BAMBERGER u. LANDSIEDL, Monatsh. Chem., *26*, 1109 (1905); *27*, 963 (1906). — 6) D. OTTOLENGHI, Chem. Zentr. (1906), *I*, 541. — 7) TANRET, Compt. rend., *147*, 75, 165 (1908); Ann. de Chim. et Phys. (8), *15*, 313 (1908). GAUBERT, Compt. rend., *147*, 498 (1908). — 8) E. GÉRARD, Compt. rend., *114*, 1544 (1892); *121*, 723 (1895); Journ. Pharm. et Chim. (6), *1*, 601 (1895). — 9) O. HINSBERG u. ROOS, Ztsch. physiol. Chem., *38*, 12 (1903).

auch nach pflanzlichen Cholesterasen zu suchen (1). Aus dem Plasmodium von Fuligo varians ist durch REINKE und RODEWALD (2) ein Sterin „Paracholesterin" angegeben worden, welches seither nicht untersucht worden ist. Nach der Beschreibung handelt es sich um ein Linksphytosterin $C_{26}H_{44}O$, H_2O, F 134—135,5°, α_D — 27,24° bis — 28,08°, welches die Rotfärbung mit $CCl_3H + H_2SO_4$ gibt.

Von Bacterien sind Cholesterinkörper mehrfach angegeben. NISHIMURA (3) fand einen solchen in einem Wasserbacillus. KRESLING (4) in Rotzbacillen, BAUDRAN (5) in Tuberkelbacillen 5—7 % Cholesterin. Hingegen meint PANZER (6), daß in Tuberkelbacillus ein anderer mit Digitonin fällbarer höherer Alkohol vorkomme, kein Cholesterin.

Erwähnt sei, daß SCHREINER und SHOREY (7) aus Lehmboden ein „Agrosterin", $C_{26}H_{44}O$, gewannen, welches wohl mit Mikroben irgendwie zusammenhängt. Von Sterinolipoiden aus Algen ist gar nichts bekannt. Da man die Erdölbildung mit marinen Ablagerungen von Algenresten in Zusammenhang gebracht hat, so wären einschlägige Untersuchungen nicht ohne Interesse (8).

Dreißigstes Kapitel: **Pflanzliche Chromolipoide.**

§ 1.

Allgemeines.

Die meisten Fette der Pflanzen und Tiere zeigen, wenn sie in größerer Menge aus dem Untersuchungsmaterial extrahiert werden, eine deutlich gelbe oder selbst orangerote Färbung. Man faßt die dieser Erscheinung zugrundeliegende Pigmente als „Lipochrome" zusammen. Die wenigsten dieser Körper sind bisher genauer charakterisiert worden. Man kennt sie aus allen Tierklassen (9), vom Farbstoff des Augenfleckes der Protisten angefangen bis zum Dotterpigment und Fettpigment der höchsten Vertebraten, ebenso aus allen Pflanzenklassen, wo sie bei den orangerotgefärbten Pilzen, in Blüten, Früchten, Samen am meisten auffallen. Auch da, wo sie durch das Auge nicht direkt wahrnehmbar sind, können sie reichlich vorhanden sein, wie das wichtige Vorkommen solcher Farbstoffe in Chromatophoren beweist.

Der Farbstoff der Möhrenwurzel war der erste dieser Gruppe, den man durch WACKENRODER (10) 1827 als „Carotin" kennen lernte. So wie dieser

---

1) Vgl. RÖHMANN, Berlin. klin. Woch.schr., *49*, 1993 (1912). CYTRONBERG, Biochem. Ztsch., *45*, 281 (1912). — 2) REINKE u. RODEWALD, Lieb. Ann., *207*, 229 (1881). — 3) NISHIMURA, Arch. Hyg., *18*, 330 (1893). — 4) K. KRESLING, Koch Jahresber. (1892), p. 67. — 5) G. BAUDRAN, Compt. rend., *142*, 657 (1906). — 6) TH. PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *78*, 414 (1912). — 7) O. SCHREINER u. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 116 (1909); Journ. Biol. Chem., *9*, 9 (1911). — 8) Erdöl und Cholesterinabbauprodukte: C. ENGLER u. BOBRZYNSKI, Chem.-Ztg., *36*, 837 (1912). — 9) Hierzu ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, *6*, 303 (1911). O. v. FÜRTH, Vergleich. chem. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 83, 509. NEUMEISTER, Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl. (1897), p. 89. NEUMANN, Virch. Arch., *170*, 363 (1903). — 10) WACKENRODER, Diss. de Anthelminticis (Göttingen 1826); Geigers Mag., *33*, 144; Berzelius Jahresber., *12*, 277 (1833).

Farbstoff leicht krystallisierbar ist, so sind auch andere ähnliche Substanzen aus Pflanzenmaterial häufig krystallisiert erhalten worden, öfter als bei tierischen Lipochromen, welche meist als unreine amorphe Präparate gewonnen werden. Die chemische Natur aller dieser Verbindungen ist noch unbekannt. Wiederholt hat man auf Analogien bei synthetischen Produkten hinweisen können, z. B. KOZNIEWSKI und MARCHLEWSKI (1) mit dem von PECHMANN aus Benzoylacrylsäure dargestellten Farbstoff, der sich spektral ähnlich verhält und die charakteristische Blaufärbung mit konzentrierter H_2SO_4 gibt. Doch haben sich bestimmte Anhaltspunkte in dieser oder in anderer Richtung nicht ergeben. Auch die von verschiedenen Forschern früher (KOHL, TSCHIRCH u. a.) mit größerer oder geringerer Bestimmtheit vermuteten Beziehungen zu den Phytosterinen, haben sich als nicht vorhanden herausgestellt.

Abgesehen von den Löslichkeitsverhältnissen und dem Vorkommen in den meisten Organismen haben die Fettfarbstoffe noch weitere Eigentümlichkeiten, die es physiologisch berechtigt erscheinen lassen, sie an die Zellipoide anzureihen und als Chromolipoide zusammenzufassen. Wenigstens für manche Chromolipoide steht es fest, daß sie sehr stark Sauerstoff aufnehmen, so wie die Phosphatide und Sterine. Ferner ist zu vermuten, daß die Fettfarbstoffe zum Teil ebenso wie die genannten Lipoide als Fettsäureester vorkommen; jedoch ist dies für eine Reihe von Chromolipoiden durch deren Kohlenwasserstoffnatur ausgeschlossen. Es erscheint deshalb am ehesten berechtigt, die Fettfarbstoffe im Anschluß an die Zellipoide abzuhandeln, ebenso wie die Sterine, wenn sie auch chemisch direkt nichts mit fettartigen Stoffen zu tun haben. Früher hat man die Benennung „Carotin“ meist auf alle Chromolipoide übertragen. Als es bekannt wurde, daß Differenzen zwischen manchen dieser Farbstoffe bestehen, sprach man von „Carotinen“ oder „Carotingruppe“. TSWETT (2) schlug die Bezeichnung „Carotinoide“ vor. Nachdem ARNAUD entdeckt hatte, daß das Möhrencarotin ein Kohlenwasserstoff sei, wurde es in „Caroten“ umgetauft, und ZOPF (3) schlug vor, zwei Gruppen von „Carotinen“ zu unterscheiden. 1. Carotinine, wahrscheinlich Sauerstoff enthaltend und Alkaliverbindungen liefernd; 2. Eucarotine, Kohlenwasserstoffe, keine Alkaliverbindungen gebend. Die von ihm früher vorgenommene Einteilung in gelbe und rote Carotinfarbstoffe („Lipoxanthine“ und „Liporhodine“) hat ZOPF selbst zurückgezogen.

Die Chromolipoide lassen sich im allgemeinen durch ihre große Krystallisierfähigkeit aus den ätherischen, petrolätherischen oder Benzollösungen der Pflanzenextrakte gut isolieren. Schwierigkeiten entstehen bei reichlicher Gegenwart anderer Farbstoffe. Hier hat WILLSTÄTTER (4) die Technik des Lösungs-Trennungsverfahrens trefflich ausgebildet und TSWETT (5) in geschickter Weise die verschiedene Adsorption der Pigmente durch Kreidepulver oder andere Adsorbentien herangezogen. Hierbei spielt die Unverseifbarkeit der Chromolipoide eine Rolle, indem man sie deshalb vom Chlorophyll, welches in wässerig-alkalische Lösung geht, abtrennen kann, ferner

1) KOZNIEWSKI u. MARCHLEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1906), p. 81. Nach anderer Richtung knüpft TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *22*, 419 (1904) an das Fulven an. — 2) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *29*, 630 (1911). — 3) W. ZOPF, Biol. Zentr., *15*, 417 (1895); Beitr. z. Morphol. u. Physiol. nied. Organe, I (1892), p. 30. — 4) WILLSTÄTTER u. MIEG, Lieb. Ann., *355*, 1 (1907). — 5) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *24*, 316 (1906).

ihre bessere Löslichkeit in Petroläther, welche es mit sich bringt, daß auch Schütteln mit Adsorbentien diese Pigmente aus der Lösung in Petroläther nicht wie die anderen Farbstoffe mitreißt. Näheres vgl. das Kapitel über die Begleitfarbstoffe des Chlorophylls in den Chromatophoren.

Die meisten Eigenschaften der Chromolipoide finden wir an dem Carotin der Möhrenwurzel typisch vertreten, einem Stoff, der nach seiner Entdeckung von WACKENRODER, durch VAUQUELIN und BOUCHARDAT (1) studiert und von ZEISE (2) zuerst krystallisiert erhalten worden ist. BLEY (3) untersuchte zuerst den analogen Farbstoff der Aprikosenfrüchte. Schon ZEISE erklärte das Carotin für einen Kohlenwasserstoff. Nachdem durch die Autorität HUSEMANNS (4) längere Zeit hindurch der Farbstoff für eine sauerstoffhältige Verbindung $C_{18}H_{24}O$ gehalten worden war, zeigte ARNAUD (5) aufs neue, daß das Carotin die Natur eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes habe und eigentlich „Caroten" zu nennen wäre, und WILLSTÄTTER (6) stellte die Formel $C_{40}H_{56}$ endgültig fest. Die Darstellung aus Möhrenwurzel geschieht nach EULER (7) aus dem mit Wasser gekochten, gut abgepreßten, sodann mit Sand verriebenen und bei 50° getrockneten Material mit Schwefelkohlenstoff bei 20°. Der Extraktrückstand wird mit Äther aufgenommen und der Verdampfungsrückstand aus diesem Äther über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Dieses Produkt wird in wenig Petroläther gelöst. Es enthält noch viel Phosphatide, welche man teilweise durch Alkoholzusatz fällt. Die Petrolätherlösung muß zur Beseitigung der noch vorhandenen Phosphatidbeimengungen mit alkoholischer Lauge verseift werden. Die Ätherausschüttelung aus der Seifenmischung enthält noch immer außer den Chromolipoiden die Cholesterinkörper, die durch hier nicht näher zu beschreibende Krystallisationsmethoden abgetrennt werden müssen.

Außer Carotin fanden EULER und NORDENSON in der Daucuswurzel in kleiner Menge ein weiteres Chromolipoid, welches wohl mit dem von WILLSTÄTTER aus Blättern zuerst rein dargestellten Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ identisch ist. Nach seinem ganzen Verhalten ist das Xanthophyll ein Oxyd des Carotin, welches wahrscheinlich mit Carotin überall als Begleitstoff vorkommt. Aus Blättern erhält man sogar viel mehr Xanthophyll als Carotin. Von Interesse ist es, daß nach WILLSTÄTTER und ESCHER (8) das „Lutein" aus Hühnereidotter in seinen Eigenschaften mit Xanthophyll ganz übereinstimmt; nur der Schmelzpunkt ist etwas verschieden.

Carotin und Xanthophyll unterscheiden sich durch den Habitus ihrer Krystallisationen. Nach VAN WISSELINGH (9) lassen sich sogar mikroskopisch

---

1) VAUQUELIN u. BOUCHARDAT, Schweigg. Journ., *58*, 95 (1830). — 2) ZEISE, Journ. prakt. Chem., *40*, 297 (1847); Lieb. Ann., *62*, 380 (1847). — 3) BLEY, Journ. prakt. Chem., *6*, 294 (1835). — 4) HUSEMANN, Lieb. Ann., *117*, 200 (1860). — 5) ARNAUD, Compt. rend., *102*, 1119, 1319 (1886); Journ. Pharm. et Chim., *14*, 149 (1886). IMMENDORFF, Landw. Jahrb., *18*, 506 (1889). — 6) WILLSTÄTTER u. MIEG, Lieb. Ann., *355*, 1 (1907). — 7) EULER u. NORDENSON, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 223 (1908). Ältere Methodik: ARNAUD, l. c. REINITZER, Monatsh. Chem., *7* (1886). A. HANSEN, Sitz.ber. Würzburger med. chem. Ges. (1883); Farbstoffe des Chlorophylls (1889), p. 69. F. G. KOHL, Untersuch. über d. Carotin (Leipzig 1902), p. 51. — 8) WILLSTÄTTER u. ESCHER, Ztsch. physiol. Chem., *76*, 214 (1912). Bestritten von SERONO, Arch. Farm. Sper., *14*, 509 (1913). Der Farbstoff des Corpus luteum aus Säugetierovarien ist nach ESCHER, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 198 (1913) typisches Caroten. — 9) C. VAN WISSELINGH, Pharm. Weekbl., *50*, 49 (1913); Kon. Akad. Wet. Amsterdam (Okt. 26 u. Nov. 30 1912).

Carotin und Xanthophyll durch die Tracht der Krystalle, die Schnelligkeit des Eintrittes der H_2SO_4-Reaktion u. a. Reaktionen, genügend scharf nebeneinander nachweisen. Ferner ist Carotin selbst in dünner Schicht rot gefärbt, Xanthophyll jedoch gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei Carotin bei 167,5 bis 168°, bei Xanthophyll bei 172°. Carotin ist ferner im Gegensatze zu Xanthophyll sehr löslich in niedrig siedendem Petroläther und kaltem CS_2, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aceton; im letzteren löst sich Xanthophyll leicht. Beide Stoffe kennzeichnen sich durch die Bildung von Di-Jodadditionsprodukte als ungesättigte Verbindungen mit einer Doppelbindung. Optisch aktiv ist keiner von beiden; von den Farbenreaktionen der Sterine gelingt keine einzige. An der Luft sind beide Pigmente stark autoxydabel; die Gewichtszunahme durch Sauerstoffaufnahme kann 30 bis 40% betragen. Dabei bleicht die Farbe rasch aus. Auch dann ist nie eine der Cholesterinreaktionen aufzufinden; frühere Angaben in positivem Sinne erklären sich durch die Benützung phytosterinhältiger Präparate.

Beide Farbstoffe lösen sich in konzentrierter H_2SO mit indigoblauer Farbe.

Xanthophyll enthält nach seinen Reaktionen weder eine OH- noch eine CO-Gruppe und ist keine Säure. Die alkoholischen Lösungen beider Stoffe zeigen ein Absorptionsspektrum, welches aus zwei breiten Bändern im Indigoblau und einer Endabsorption besteht. Die Lage der Absorptionsbänder ist nach WILLSTÄTTER und MIEG:

bei Carotin.	I λ 488—470 $\mu\mu$	II 456—438 $\mu\mu$
„ Xanthophyll	I λ 480—470 „	II 453—437 „ (1).

Bekanntlich krystallisiert Möhrencarotin in den Parenchymzellen der Wurzel spontan in stab- oder dreieckförmigen verzogenen Bildungen aus. SCHIMPER (2) hat nachgewiesen, daß die Krystalle durch ihren Zusammenhang mit den Leukoplasten, in welchen sie ausgeschieden werden, abnorme Formverhältnisse (Zwangs- oder Hemmungsbildungen) erfahren.

Künstlich kann man die Chromolipoide innerhalb der Zelle durch verschiedene Methoden krystallisiert in situ nachweisen. Man hat dazu benützt: Einwirkung verdünnter Säuren (3), Einlegen in starke Kalilösung in verdünntem Alkohol (4), konzentrierte Resorcinlösung (5) usw. Sehr einfach ist die Benützung verdünnten Alkohols (30%), konzentrierter Phenylurethanlösung oder anderer capillaraktiver Lösungen passender Konzentration (6). TAMMES (7) hat diese Methoden benützt, um die allgemeine Verbreitung carotinartiger Farbstoffe im Pflanzenreiche zu illustrieren. Doch ist TSWETT (8) in seiner kritischen Würdigung der erwähnten Methodik ganz im Recht, wenn er darauf aufmerksam macht, daß man keinen Grund habe, von Carotinnachweis hierbei zu sprechen. Mikroskopisch lassen sich, wie erwähnt, die einzelnen Chromolipoide voneinander nach VAN WISSELINGH durch die Krystallform und die Eintrittsgeschwindigkeit der Bläuung mit H_2SO_4 unterscheiden.

---

1) Vgl. auch MONTEVERDE, Acta Hort. Petropol., *13*, 151 (1893). — 2) SCHIMPER, Jahrb. wiss. Botan. (1885). A. GUILLIERMOND, Compt. rend., *155*, 411 (1912). — 3) TSCHIRCH, Untersuch. über d. Chlorophyll. (1884). B. FRANK, Botan. Zentr., *10* (1882). — 4) MOLISCH, Ber. Botan. Ges., *14*, 18 (1896). — 5) TSWETT, Botan. Zentr., *81*, 83 (1900). — 6) E. LIEBALDT, Ztsch. Botan. (1913), p. 65. Vgl. auch TUNMANN, Pharm. Ztg., *50*, 1055 (1905). — 7) TINE TAMMES, Flora, *87*, 205, 244 (1900). — 8) TSWETT, Ber. Botan. Ges., *29*, 630 (1911).

Solange nicht die Alkoholnatur bei manchen Chromolipoiden sichersteht, müssen die Angaben von HILGER und seiner Schüler (1) bezüglich Fettsäureverbindungen mit carotinartigen Farbstoffen mit Vorbehalt aufgenommen werden. Nach HILGER besteht z. B. der gelbe Farbstoff der Calendula-Blüten aus einem zweiwertigen cholesterinartigen Alkohol, $C_{26}H_{42}(OH)_2$ linksdrehend, F 229—230°, in Esterbindung mit Laurinsäure, Myristinsäure, Pentadecylsäure, Palmitin- und Stearinsäure; ferner aus einem Kohlenwasserstoff, F 63°. Es ist wohl wahrscheinlich, daß es sich in dem analysierten Material HILGERS um ein Gemenge von carotinartigen Pigmenten, Phytosterinen und Phosphatiden gehandelt hat; doch ist es durchaus im Bereiche der Möglichkeit, daß bestimmte Chromolipoide tatsächlich als Fettsäureester vorkommen. Carotin und Xanthophyll können dabei allerdings nicht in Betracht kommen, da sie kein OH enthalten.

Zur quantitativen Bestimmung des Carotins hat ARNAUD (2) den colorimetrischen Vergleich vorgeschlagen. Das Material wird im Vacuum getrocknet und in der Kälte mit benzinfreiem Petroleum extrahiert. Der Rückstand des Extraktes wird mit CS_2 aufgenommen und diese Lösung colorimetrisch geprüft. So gibt ARNAUD an, ermittelt zu haben, daß je 100 mg trockene Blätter bei Spinacia 76,5 und 79 mg, bei Urtica dioica 95 mg, bei Gräsern 71 mg Carotin enthielten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß relativ sehr viel von anderen Chromolipoiden (Xanthophyll) in Blättern vorkommt, was die Genauigkeit solcher Messungen beeinträchtigen muß.

Die Bedeutung der Chromolipoide im Stoffwechsel ist noch wenig sicher bekannt. Man kann aber WILLSTÄTTER (3) nur beipflichten, wenn er in erster Linie an die beträchtliche Aufnahmefähigkeit dieser Stoffe für Sauerstoff denkt, wenn die ökologische Rolle dieser Stoffe ausfindig gemacht werden soll. Es ist gewiß von Belang, wenn zahlreiche sauerstoffbegierige ungesättigte Zellipoide, wie Phosphatide, Sterine und Chromolipoide mit dem Nahrungsfett vergesellschaftet vorkommen, einem Stoff, welcher sehr viel Sauerstoff zu seiner Oxydation benötigt.

Viel weniger gestützt ist die seinerzeit von KOHL vertretene Idee, daß Carotin bei der Kohlensäureassimilation eine besondere Bedeutung besitze.

WENT (4) dachte daran, daß Zellenzyme durch Carotin gegen zerstörende Lichtwirkungen geschützt werden könnten.

Die Feststellung von TOBLER (5), daß der Carotingehalt der Möhre bei verschiedenen Sorten mit dem Gehalte an Stärke und Zucker parallel gehe, hingegen abnehme, wenn der Chlorophyllgehalt wächst, läßt sich einstweilen noch in keiner bestimmten Richtung verwerten.

§ 2.

Chromolipoide in Blütenteilen; gelbe Blütenfarbstoffe fraglicher Natur.

Eine Untersuchung über den Farbstoff der gelben Narzisse liefert bereits CAVENTOU [1817] (6). SCHÜBLER und FRANK (7) unterschieden

1) A. HILGER, Botan. Zentr., *57*, 375 (1894). C. EHRING, Ebenda, *69*, 154 (1897). TH. PAPST, Arch. Pharm., *230*, 108 (1892). K. LENDRICH, Ebenda (1892), p. 38. A. KIRCHNER, Diss. (Erlangen 1892). F. WIRTH, Diss. (Erlangen 1891). O. SCHÜLER, Diss. (Erlangen 1899). — 2) ARNAUD, Compt. rend., *104*, 1293 (1887); *109*, 911 (1889). G. VILLE, Ebenda (1889), p. 397, 628. — 3) WILLSTÄTTER, Lieb. Ann., *355*, 10 (1907). — 4) WENT, Rec. trav. botan. Néerland, *1*, 106 (1904). — 5) G. u. F. TOBLER, Ber. Botan. Ges., *30*, 33 (1912). — 6) CAVENTOU, Ann. de Chim. et Phys. (2), *4*, 321 (1817); Journ. Pharm., *2*, 540. — 7) G. SCHÜBLER u. C. A. FRANK, Untersuch. üb. d. Farben d. Blüten (Tübingen 1826).

eine Reihe gelber Blütenfarbstoffe und eine Reihe blauer Farbstoffe, welche sie unbegründeterweiße als oxydierte und desoxydierte Reihe benannten. CANDOLLE (1) sprach von xanthischen und cyanischen Farben. Von MARQUART [1835] (2) rühren die Bezeichnungen „Anthoxanthin“ und „Anthocyan“ her. Die von HOPE und von MACAIRE vertretene Ansicht, daß der gelbe Farbstoff durch Säureeinfluß aus dem blauen entstehe, wurde bereits von MEYEN (3) verworfen. Durch MARQUART war es auch bereits bekannt geworden, daß gelbe Blütenfarben eine tiefblaue Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure geben, doch wurde dies irrigerweise auf Ähnlichkeiten mit Chlorophyll bezogen (MEYEN). Man wurde auch darauf aufmerksam, daß es gelbe Blütenfarbstoffe gibt, welche in Wasser unlöslich sind, und solche, welche sich in Wasser lösen. FRÉMY und CLOEZ (4) nannten die in Alkohol löslichen Farbstoffe „Xanthin“, die in Wasser löslichen (Dahlia) „Xanthein“. FRÉMY (5) erkannte sodann die Differenzen seines aus Chlorophyll dargestellten Phylloxanthins von diesen Farbstoffen. KRAUS (6) machte auf die Ähnlichkeit des Spektrums der Blütenfarbstoffe mit dem Spektrum des aus Blätterextrakt gewonnenen gelben Farbstoffes aufmerksam. PRINGSHEIMS (7) Vermutung über genetischen Zusammenhang zwischen Chlorophyll und Anthoxanthin beruhte wohl auf Täuschungen durch beigemengte Chlorophyllspuren.

HANSEN (8) äußerte sich 1883 dahin, daß sich in den Blüten relativ wenige Arten von Farbstoffen finden; er erkannte die Lipochromnatur der gelben Blütenpigmente und erhielt diese Farbstoffe in einzelnen Fällen krystallisiert; desgleichen IMMENDORFF (9). Es ist in der Tat nach den späteren Feststellungen, die sich in KOHLS Werk zusammengefaßt finden, kein Zweifel, daß Chromolipoide weit verbreitet in Blumenblättern von gelber und roter Färbung vorkommen. Besonders TAMMES hat viele neue Vorkommnisse angegeben. In Pollenkörnern wurde Carotin von BERTRAND und POIRAULT nachgewiesen (10). HILGER und KIRCHNER (11) haben, wie schon erwähnt, den Farbstoff der Calendulablüten als Fettsäureester beschrieben. Wahrscheinlich handelt es sich dort, wo der Farbstoff an Chromatophoren gebunden auftritt (12), stets um carotinartige Farbstoffe.

Mit den carotinartigen Chromolipoiden steht auch der gelbe, wasserlösliche Farbstoff der Crocusnarben (Safran) in unleugbarer Beziehung, die sich schon in der indigoblauen Schwefelsäurereaktion zeigt. BOUILLON-LAGRANGE und VOGEL (13) benannten das Pigment als Polychroit und hielten es für eine Verbindung von färbenden Bestandteilen und flüchtigem

---

1) DE CANDOLLE, Physiologie, *2*, 716. — 2) CL. MARQUART, Die Farben der Blüten (Bonn 1835). — 3) HOPE, L'Institut (15, févr. 1835). MEYEN, Neu. Syst. d. Pflanzenphysiol., *2*, 445. — 4) FRÉMY u. CLOEZ, Journ. Chim. et Pharm. (3), *25*, 249 (1854). — 5) FRÉMY, Compt. rend., *61*, 190 (1865). FILHOL, Ebenda, *51*, 373. — 6) G. KRAUS, Zur Kenntn. d. Chlorophyllfarbstoffe (1872). — 7) N. PRINGSHEIM, Mon.ber. Berlin. Ak. (1874); Gesammelt. Abhandl., *4*, 12. — 8) HANSEN, Sitz.ber. d. Würzb. phys.-med. Ges. (1883). Auf die Ähnlichkeit des Spektrums tierischer Lipochrome mit dem Blütenfarbstoffspektrum machte bereits THUDICHUM, Proceed. Roy. Soc., *16*, 253 (1869), aufmerksam. — 9) IMMENDORFF, Landw. Jahrb., *18*, 506 (1889). — 10) G. BERTRAND u. G. POIRAULT, Compt. rend., *25*, 828 (1892). — 11) A. HILGER, Botan. Zentr., *57*, 354 (1894). A. KIRCHNER, Diss. (Erlangen 1892). — 12) Über die Chromatophoren gelber Blüten: A. F. W. SCHIMPER, Jahrb. wiss. Botan., *16* (1885). COURCHET, Recherch. sur les chromoleucites (1888), p. 82. M. MÖBIUS, Botan. Zentr., *24*, 115 (1885). R. HOLLSTEIN, Botan. Ztg. (1878), p. 25. — 13) VOGEL u. BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de Chim., *80*, 188 (1811); Journ. Pharm. (1821), p. 397.

Öl. ROCHLEDER und MAYER (1) fanden die Abspaltung von Zucker bei der Hydrolyse; die neben Zucker entstehende Komponente des Glucosides wurde als Crocetin beschrieben. Das Glucosid selbst wird jetzt meist als Crocin angeführt. SCHUNK und MARCHLEWSKI (2) bewiesen die Identität der „Crocose“ aus Crocin mit Traubenzucker. Dem Crocetin gab man die Formel $C_{15}H_{20}O_4$, andere Angaben lauten auf $C_{34}H_{46}O_4$, beides ganz unsicher (3). Crocetin liefert mit Ammoniak, Chinin, Brucin gut krystallisierende Verbinduneen (Salze?), während Crocin nur amorph bekannt ist (4). Einer Aufklärung bedarf noch die Angabe von SCHÜLER (5) bezüglich der Bindung des Crocins an Phytosterine und Fettsäuren. Aus dem Safran ist überdies noch ein farbloses Glucosid beschrieben, welches bei der Spaltung angeblich Zucker und Terpenkohlenwasserstoff liefert.

Das Nyctanthin aus den Blüten der Oleacee Nyctanthes arbortristis bildet Krystalle der Zusammensetzung $C_{20}H_{27}O_4$, F 225—230° und gibt eine Monoacetylverbindung. Konzentrierte H_2SO_4 erzeugt Blaufärbung (6).

Unzureichend bekannt ist die Natur der wasserlöslichen gelben Blütenpigmente, welche von PRANTL (7) als Anthochlor bezeichnet wurden und die TSCHIRCH (8) Anthoxanthin nannte. Der im Zellsaft mancher Blumenblätter auftretende, nicht an Chromatophoren gebundene Farbstoff in blaßgelben Blüten, aber auch in Citronenschalen, ist von HANSEN (9) gleichfalls als Anthochlor bezeichnet. Weitere Angaben findet man in den Schriften von SCHIMPER, DENNERT, A. WEISS (10). Viele dieser Pigmente haben sicher nichts mit Chromolipoiden zu tun, wie denn der gelbe Malvaceenblütenfarbstoff bei Hibiscus und Thespesia schon als ein Flavonderivat erkannt worden ist (11). TSCHIRCH (12) ist sicher beizustimmen in der Ansicht, daß die Mannigfaltigkeit der gelben Blüten- und Fruchtfarbstoffe bedeutend größer ist als bisher angenommen wurde. Der letztgenannte Forscher hat es auch mit Erfolg unternommen, mit Hilfe des Quarzspektrographen die Absorptionsspektra der Blütenpigmente in Gruppen anzuordnen, worüber die Details in dem Originale verglichen werden wollen.

§ 3.

Chromolipoide in Früchten und Samen.

Mit der Ausnahme der leicht kenntlichen roten Fruchtfarbstoffe aus der Gruppe der Anthocyanine werden wohl die meisten roten Pigmente von Früchten zu den Chromolipoiden gehören. Jedoch ist von allen nur der Tomatenfarbstoff, das Lycopin oder Solanorubin, durch die Arbeiten von MONTANARI (13) und WILLSTÄTTER (14) in neuerer Zeit

1) ROCHLEDER u. MAYER, Journ. prakt. Chem., *74*, 1. — 2) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., *278*, 349. — 3) WEISS, Journ. prakt. Chem., *101*, 65. R. KAYSER, Ber. Chem. Ges., *17*, 2228 (1884). — 4) PFYL u. SCHEITZ, Chem.-Ztg. (1906), p. 299; Ztsch. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, *16*, 337 (1908). F. DEKKER, Chem.-Ztg., *30*, 18 (1906). — 5) O. SCHÜLER, Diss. (München 1899); Botan. Zentr., *87*, 152 (1901). — 6) E. G. HILL u. A. PR. SIRKAR, Journ. Chem. Soc., *91*, 1501 (1907). — 7) PRANTL, Botan. Ztg. (1871), p. 426. — 8) A. TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884), p. 97. — 9) A. HANSEN, Verhandl. phys.-med. Ges. Würzburg, *18* (1884). — 10) SCHIMPER, Jahrb. wiss. Botan. (1885). E. DENNERT, Botan. Zentr., *38*, 430 (1889). A. WEISS, Sitz.ber. Wien. Ak., *90*, I, 109 (1884). — 11) PERKIN, Journ. Chem. Soc., *95*, 1855 (1910). — 12) A. TSCHIRCH, Ber. Botan. Ges., *14*, 76 (1896). — 13) MONTANARI, Chem. Zentr. (1905), *I*, 544. Früher: MILLARDET, Just Jahresber. (1876), *I*, 368; *II*, 783. DE NEGRI, Ber. Chem. Ges., *12*, 2369 (1879), Rubidin. SCHUNCK, Proceed. Roy. Soc., *72*, 165 (1903). Über Blütenfarbstoffe ferner J. SCHWERTSCHLAGER, Denkschr. kgl. bayr. botan. Ges. Regensburg, *5*, 1 (1911). — 14) WILLSTÄTTER u. ESCHER, Ztsch. physiol. Chem., *64*, 47 (1909).

besser bekannt geworden. Der Farbstoff ist nach WILLSTÄTTER ein mit Carotin isomerer ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{56}$, der immer in Nadeln (nie in Täfelchen, wie Carotin) von carminroter Farbe krystallisiert, und bei 168—169° schmilzt. Er absorbiert noch stärker Sauerstoff als Carotin. Nur amorphe Jodadditionsprodukte waren zu gewinnen. Auch für das Tomatenchromolipoid ist früher behauptet worden, daß es ein Gemenge von Estern eines zweiwertigen Phytosterins und von Kohlenwasserstoffen handle (**1**). Die übrigen Chromolipoide von Früchten sind nicht genauer gekannt. Hierher gehören die von HARTSEN (**2**) dargestellten Pigmente aus den Beeren von Solanum Dulcamara, Tamus und Asparagus und die schlechthin als „Carotin" bezeichneten Farbstoffe aus dem Fruchtfleische der Aprikose [DESMOULIÈRES (**3**)] und des Kürbis [SCHRÖTTER (**4**)]. Nach TOBLER (**5**) enthält die Frucht von Momordica Balsamina im Exo- und Mesokarp sowie im Endocarp differente Chromolipoide.

Hier und da sind auch wasserlösliche gelbe Farbstoffe in Früchten gefunden. Auf das „Anthochlor" der Citronenschalen wurde schon aufmerksam gemacht. MACCHIATI (**6**) fand in Fichtenzapfen unter drei verschiedenen Pigmenten einen in Wasser löslichen orangeroten Farbstoff. Ein anderes in goldgelben Krystallen erhältliches Pigment („Gardenin") enthalten die „Gelbschoten" von Gardenia grandiflora, welches nach STENHOUSE und GROVES (**7**) mit Crocin identisch sein soll. Crocin wurde auch von Fabiana indica angegeben (**8**).

Lebhaft gelb und rot gefärbte Samenarillen enthalten ebenfalls Chromolipoide. COURCHET (**9**) zeigte dies von den Arillargebilden bei Evonymus, Taxus und anderen Pflanzen, SCHRÖTTER (**10**) von Afzelia (Intsia) cuanzensis. Abweichende Befunde erhielt HELD (**11**) bei der Untersuchung des gelbroten Macisfarbstoffes, welcher Phenolcharakter haben soll.

§ 4.

Chromolipoide bei Algen.

Die große Verbreitung carotinähnlicher Pigmente bei Algen ist durch eine Anzahl neuerer Untersuchungen ebenfalls außer Zweifel gestellt worden Die Chloroplasten chlorophyllgrüner Algen führen nach den Beobachtungen von T. TAMMES, der es gelang, die Carotinkrystallisation durch die Kalimethode an vielen Objekten zu erzielen, ebenso Chromolipoide wie die Chlorophyllkörner der Phanerogamen. Daß auch Braunalgen Chromolipoide enthalten, zeigte bereits HANSEN (**12**) für Fucus vesiculosus. Andere Angaben für Phaeophyceen finden sich in der Arbeit von TAMMES, wo auch Chromolipoide in Florideen, Diatomeen, Cyanophyceen nachgewiesen erscheinen.

---

1) C. EHRING, Just Jahresber. (1897), *I*, 153. — **2**) M. HARTSEN, Compt. rend. (1873), *1*, 385. — **3**) A. DESMOULIÈRE, Chem. Zentr. (1902), *II*, 1001. — **4**) H. v. SCHRÖTTER-KRISTELLI, Verhandl. Zool. Botan. Ges. Wien, *44*, 298 (1895). — **5**) G. u. F. TOBLER, Ber. Botan. Ges. (1910), p. 365. — **6**) L. MACCHIATI, Just Jahresber. (1889), *I*, 53. — **7**) J. STENHOUSE u. C. E. GROVES, Journ. Chem. Soc., *35*, 688; Ber. Chem. Ges., *10*, 911 (1877); Just Jahresber. (1879), *I*, 364. STENHOUSE, Lieb. Ann., *98*, 316 (1856). — **8**) FILHOL, Compt. rend., *50*, 1184. — **9**) COURCHET, Ann. Sci. Nat. (7), *7*, 263 (1888). — **10**) H. v. SCHRÖTTER-KRISTELLI, Botan. Zentr., *61*, 33 (1895). — **11**) FR. HELD, Diss. (Erlangen 1893). — **12**) A. HANSEN, Arbeit. botan. Inst. Würzburg, *3*, 296 (1885).

Ferner sind die roten Pigmente, welche bei Dauerzuständen von Algen so häufig auftreten, zu den Chromolipoiden zu rechnen. Schon DE BARY (1) beobachtete die blaue Schwefelsäurereaktion bei den rotgefärbten Sporen von Bulbochaete. Derselbe Fall liegt vor bei Sphaeroplea, Botrydium u. a. F. COHN (2) beschrieb vom Augenfleck der Euglena viridis Blaufärbung mit Jod; er fand ähnliches Verhalten beim roten Farbstoffe vieler Algendauersporen, ferner bei Chlamydococcus pluvialis. COHN nannte das Pigment Hämatochrom und glaubte an genetische Beziehungen desselben zum Chlorophyll (3). Zum Hämatochrom rechnete KLEBS (4) auch den orangeroten Farbstoff von Phyllobium dimorphum. Ebenso wie COHNS Hämatochrom, so fällt auch ROSTAFINSKIS (5) „Chlororufin" aus Trentepohlia unter den Sammelbegriff der Chromolipoide. ZOPF (6) hat den Trentepohliafarbstoff zuletzt dargestellt und seine Analogie mit anderen carotinähnlichen Pigmenten erwiesen. Beziehungen zum Chrysenchinon, wie sie ROSTAFINSKI der blauen H_2SO_4-Reaktion wegen annahm, bestehen nicht.

Von Pigmenten niederer Algen sind ebenfalls einige Chromolipoide bekannt. Hierher gehört das Augenfleckpigment der Euglenen [KLEBS (7)]. Schön krystallisierendes Chromolipoid gewann ZOPF (8) aus Polycystis flos aquae Wittr. Auf Grund spektroskopischer Differenzen unterscheidet ZOPF (6) das „Polycystin" vom Möhrencarotin als spezielles Chromolipoid. Nach GAIDUKOV (9) enthält Chromulina Rosanoffii (Wor.) wahrscheinlich ein Chromolipoid, welches er als „Chrysoxanthophyll" bezeichnete.

§ 5.

Chromolipoide bei Pilzen und Bacterien.

Die größte Mehrheit der orangegelb und rot gefärbten Pilze scheint Farbstoffe aus der Reihe der Chromolipoide zu enthalten, welche aber in keinem einzigen Falle näher präzisiert worden sind. Es muß sich noch zeigen, ob das Möhrencarotin überhaupt bei Pilzen und Bacterien vorkommt. BACHMANN (10) wies Chromolipoide bei Uredineen in einer Reihe von Fällen nach. ZOPF (11) bezeichnete den Farbstoff der Calocera viscosa (Tremellineae) als Carotin; Dacryomyces stellatus enthält einen sehr ähnlichen Farbstoff. Ebenso ist das Pigment von Polystigma, Nectria cinnabarina, verschiedenen Pezizaceen, den genannten Autoren zufolge (11) zur Carotingruppe gehörig. Von Flechtenpigmenten ist nach BACHMANN der Farbstoff des Baeomyces roseus „ein Lipochrom".

Nach ZOPF (12) ist ferner der gelbrote Farbstoff, welcher hier und da bei Phycomyceten auftritt, ein Carotin (z. B. bei Pilobolus, Mucor u. a.).

---

1) DE BARY, Ber. Naturf. Ges. Freiburg (1856). — 2) F. COHN, Nov. Act. Leop., *22*, 645 (1850); Arch. mikrosk. Anat., *3*, 44 (1867). CL. HAMBURGER, Arch. f. Protistenkunde, *6*, 111 (1905). — 3) Bedingungen der Bildung des Hämatochroms: H. C. JACOBSEN, Folia microbiol., *1* (1912). — 4) G. KLEBS, Botan. Ztg. (1881), p. 271. — 5) J. ROSTAFINSKI, Ebenda, p. 461. — 6) W. ZOPF, Beitr. Morphol. u. Physiol. nied. Organism., I, 30 (1892). Ältere Literatur über Trentepohlia-Carotin: CASPARY, Flora (1858), Nr. 38. A. B. FRANK, Cohns Beitr. z. Biol., *2*, 160. HILDEBRAND, Botan. Ztg. (1861), p. 82. Ferner: G. KARSTEN, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *10*, 38 (1890). ZOPF, Biol. Zentr., *15*, 425 (1895). — 7) G. KLEBS, Untersuch a. d. botan. Inst. Tübingen, *1*, 261 (1883). Über Euglenafarbstoff auch A. G. GARCIN, Journ. Botan., *3*, 189 (1889). — 8) W. ZOPF, Ber. Botan. Ges., *18*, 461 (1900). — 9) N. GAIDUKOV, Ebenda, *18*, 333 (1900). — 10) E. BACHMANN, Spektroskopische Untersuchung von Pilzfarbstoffen (1886). — 11) W. ZOPF, Die Pilze (1890); Schenks Handb. d. Botan., *4*, 414; Flora (1889), p. 353. — 12) ZOPF, l. c. und Beitr. z. Physiol. u. Morphol. nied. Organism., II, 3 (1892).

Bei den Pilzen tritt Carotin in der Regel in ölartigen Tröpfchen gelöst auf; ob das Lösungsmittel (wie wahrscheinlich) Fett ist, und ob in allen Fällen ein fettes Öl, ist nicht näher untersucht. Das „Pezizaxanthin", welches SORBY (1) von Aurelia Aurantia beschrieb, ist wohl mit einem Carotin identisch. In einer späteren Arbeit gab ZOPF (2) an, daß die aus Hypocreaceen (Polystigma, Nectria) ausziehbaren Carotine mit Daucuscarotin nicht übereinstimmen. Polystigma rubrum enthält nach ZOPF zwei Pigmente, davon ein rotes in reichlicher Menge. Polystigma ochraceum Wahlenb. enthält ein hiervon differentes gelbes krystallisierbares Chromolipoid. Die Conidienform der Nectria cinnabarina enthält einen gelben und einen roten Farbstoff; der rote wurde Nectriin genannt. Vielleicht sind die gelben Pigmente, wie das Xanthophyll, sauerstoffhältige Chromolipoide, was schon ZOPF für Nectriin und Polystigmin vermutete, der sie als Lipoxanthine den Liporhodinen gegenüberstellte.

Bei Myxomyceten wies ZOPF (3) für Arten von Stemonitis und Lycogala Chromolipoide nach. Der Lycogalafarbstoff besitzt nach ZOPF (4) vier Absorptionsbänder des Spektrums und gehört in die „gelbe Reihe" der carotinartigen Pigmente. ZOPF versuchte auf Grund der Zahl der Bänder im Absorptionsspektrum eine generelle Einteilung der „Lipoxanthine" zu treffen („Di-, Tri-, Tetralipoxanthine").

Auch bei Bacterien kommen die an ihrem Farbenton leicht kenntlichen Chromolipoide nicht selten vor. ZOPF (5) berichtete zuerst über „Carotin" bei Bacterien für Staphylococcus rhodochrous, Micrococcus superbus, stellatus u. a. Wenn man einige Tropfen des Petrolätherextraktes aus diesen Bacterien auf dem Objektträger eindunsten läßt und konzentrierte H_2SO_4 zusetzt, so entstehen kleine dunkelblaue Kryställchen: „Lipocyanreaktion" von ZOPF (6). Diese Probe gelingt mit allen carotinartigen Farbstoffen. Ähnliche Pigmente beschrieb ZOPF noch für Bacterium egregium (7) und Micrococcus Erythromyxa (8), SCHRÖTTER (9) für Sarcina aurantiaca und Staphylococcus pyogenes aureus. Nach ZOPF wird der Farbstoff bei Micrococcus Erythromyxa durch die lebenden Bacterienzellen ausgeschieden und lagert sich krystallinisch ab. Die Mikrobenchromolipoide sind nach ZOPF sauerstoffhältig.

Einunddreißigstes Kapitel: Die Produktion von Wachs (Cerolipoiden) bei Pflanzen.

§ 1.

Charakteristik und Vorkommen von Pflanzenwachs.

Der typische Repräsentant der Wachsarten, das Bienenwachs (10), welches hauptsächlich aus freier Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricylester besteht, wird durch die größere Härte und den hochgelegenen

---

1) SORBY, Proceed. Roy. Soc., *21*, 457 (1873). — 2) ZOPF, Beiträge usw., III (1893), p. 26. — 3) ZOPF, Ber. botan. Ges., *18*, 466 (1900). — 4) ZOPF, Flora (1889), p. 353; Beiträge usw., II (1892). — 5) ZOPF, Ber. Botan. Ges., *9*, 27 (1891). — 6) ZOPF, Ztschr. wiss. Mikroskopie, *6*, 172 (1889). — 7) Botan. Ztg. (1889), p. 53. Ferner: A. OVERBECK, Koch Jahresber. (1891), p. 85. — 8) ZOPF, Beitr. z. Morph. u. Phys., II (1892), p. 32. — 9) H. v. SCHRÖTTER-KRISTELLI, Zentr. Bakt. I, *18*, 781 (1895). — 10) Vgl. v. FÜRTH, Vergl. chem. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 407.

Schmelzpunkt sowie durch die geringere Löslichkeit in heißem Alkohol von den Fettsäuretriglyceriden physikalisch unterschieden; man hat Pflanzenstoffe fettartiger Natur von ähnlicher physikalischer Beschaffenheit seit jeher als Pflanzenwachs zusammengefaßt. Die chemische Zusammensetzung jener Substanzen ist jedoch, wie die nicht allzu zahlreichen näheren Untersuchungen deutlich erwiesen haben, sehr different und läßt nicht leicht eine biochemische Präzisierung des Begriffes der Pflanzenwachsarten zu. Wenn auch Glyceride gesättigter Fettsäuren meistens gefunden werden, ja öfters sehr reichlich vorhanden sind, so kommen darin verschiedene höhere Alkohole als Fettsäureester vor, welche im Nahrungsfett fehlen, ferner auch einbasische gesättigte Säuren, wie Carnaubasäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, die sich in Neutralfett nur selten und in geringer Menge finden, endlich zweibasische Fettsäuren, wie Japansäure, die im Nahrungsfett ganz fehlen. Dies muß uns genügen, um den Begriff jener Fettstoffe, welche als Wachs oder Cerolipoide zu bezeichnen sind, zu umschreiben: Lipoide von hohem Schmelzpunkt, die außer Glycerinestern Ester hochwertiger Alkohole führen und in der Regel reich sind an hochwertigen Fettsäuren und ärmer an Stearin und Palmitinsäure.

Aber auch die physiologische Charakteristik und das Vorkommen trennt die Cerolipoide vom Nahrungsfett. Pflanzenwachs wird vor allem als physiologisches Produkt an der Außenfläche krautiger Sprosse, an Unter- und Oberseite der Laubblätter, als Überzug von Früchten von der Epidermis erzeugt. Die Wachsproduktion steht in einem ahnlichen Verhältnis zur Produktion von Zellwandstoffen, wie die Bildung von Nahrungsfett zur Stärkebildung; besonders wenn man bedenkt, daß die Bildung fettartiger Zellwandstoffe in Cuticula und Kork möglicherweise mit dem Chemismus der Wachsbildung in mancher Hinsicht vergleichbar ist. An den Luftorganen von Landpflanzen stellt der Wachsüberzug eine mehr weniger dichte Decke von öfters charakteristischen morphologischen Eigenschaften dar, oder es bildet auch das Wachs Einlagerungen in die äußeren Wandschichten der Epidermis (Cuticula, Epicuticula), welche durch Ätherextraktion leicht herausgelöst werden können. Die Wachsüberzüge können zusammenhängende Membranen bilden oder sie bestehen aus zarten dichtgestellten Stäbchen oder aus größeren und kleineren Körnchen [DE BARY(1)]. WIESNER(2) wies die optische Anisotropie der Wachsauflagerungen nach. Ihre Entwicklungsgeschichte ist von DE BARY behandelt. Unterirdischen und submersen Organen fehlen Wachsüberzüge; aber selbst an den auftauchenden Teilen einer Wasserpflanze (Myriophyllum proserpinacoides) konstatierte TITTMANN(3) eine vorübergehende Wachsbildung. Bei der Wachsproduktion an krautigen Pflanzenteilen machen sich regulatorische Einflüsse insofern geltend, als feuchte Luft die Wachsausscheidung vermindert (TITTMANN). Wie WILHELM(4) zuerst fand, sind die Vorhöfe der Coniferenspaltöffnungen reichlich mit feinkörnigem Wachs erfüllt, welches als Transpirationsschutz fungiert. Von verkorkten Membranen hat man Wachsinkrustationen beim Weidenkork beobachtet(5). Ein reichschichtiges mit wachsartigen Substanzen angefülltes Periderm besitzt die xerophytische Gera-

1) DE BARY, Botan. Ztg. (1871), p. 128, 566; Vergl. Anat. (1877), p. 87. — 2) J. WIESNER, Botan. Ztg. (1871), p. 769. — 3) H. TITTMANN, Jahrb. wiss. Botan., *30*, 128 (1897). — 4) K. WILHELM, Ber. Botan. Ges., *1*, 325 (1883). TH. WULFF, Österr. botan. Ztsch. (1898), Nr. 6. FR. DARWIN, Journ. Linn. Soc., *22*, 99 (1886). — 5) HÖHNEL, Sitz.ber. Wien. Ak., *76*, I, 507.

niacee Sarcocaulon rigidum, wo überdies eine Harzbedeckung der Zweige als Transpirationsschutz vorhanden ist (1).

Wachsartige Drüsenausscheidungen kennt man ebenfalls. So kommen Wachsdrüsen auf Blättern und Zweigen von Ficusarten vor [RENNER (2)]; Caladium violaceum Desf. besitzt auf der Unterseite junger Blätter nach FENIZIA (3) wachssezernierende Papillen, ferner soll endlich das Sekret der Haare von „Gold- und Silberfarnen" (Gymnogramme, Notochlaena, Cheilanthes) nach ZOPF (4) neben krystallinischen Stoffen auch wachsartige Lipoide enthalten, wobei es freilich noch nicht ganz ausgeschlossen ist, daß das gefundene Wachs von der umgebenden Eipidermis und nicht aus den Drüsen selbst stammt. BLASDALE (5) gab an, daß das Sekret von Gymnogramme triangularis sphärische Massen nadelförmiger Krystalle bildet und aus zwei verschiedenen Stoffen besteht: Ceropten, schöne hellgelbe trikline Krystalle, $C_{15}H_{16}O_4$, $F = 135^0$, ein Benzolderivat, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; eine andere Substanz amorph, weiß, unlöslich in Äther.

Daß sich der Wachsüberzug bei Früchten auch nach mehrmaligem Abbürsten regeneriert, war bereits DE CANDOLLE (6) bekannt. Nach TITTMANN ist jedoch die Regenerationsfähigkeit des Wachsüberzuges nicht bei allen Pflanzen zu konstatieren. Wahrscheinlich können die Epidermiszellen nur so lange Wachs produzieren, als sie lebendes Plasma enthalten. Untersucht ist dies aber noch nicht, ebenso noch nicht, welche Umstände den Vorgang der Wachsregeneration hemmen und ob ein Zusammenhang mit dem Membranwachstum besteht.

Wie das verbreitete Vorkommen starker Wachsüberzüge bei succulenten Blättern, bei den an trockenen Standorten lebenden „glauken" Varietäten von Gräsern und anderen Pflanzen lehrt, steht die Ausbildung der Wachsschichten mit der Anpassung an xerophytische Lebensweise in Zusammenhang. Dies wird auch durch die Beobachtungen an Meerstrandgewächsen bestätigt. In manchen Fällen wird wohl kein Wachs produziert, sondern es entstehen andere dem gleichen Zwecke dienliche Stoffe. So besteht nach VOLKENS (7) der lackartige Überzug der Blattflächen vieler Xerophyten nicht aus Wachs, sondern aus Harz. Nach KNUTH (8) soll bei Crambe maritima und anderen Strandpflanzen der Überzug der Blattoberfläche direkt fettartigen Charakter besitzen.

Seltene Fälle bildet die Produktion wachsartiger Stoffe im Innern von Zellen. Bei der Wachsablagerung in den Parenchymzellen des Fruchtfleisches japanischer Arten der Gattung Rhus: Rh. succedanea, vernicifera, acuminata und anderen, bildet sich nach den Untersuchungen von A. MEYER (9) und von MÖBIUS (10) im Innern der Zellen ein gleichmäßig dicker Belag der Zellmembran, der manchmal fast das ganze Zellumen einnimmt. Bei der Keimung der Samen wird diese Substanz nicht aufgezehrt. Ihre biologische Bedeutung dürfte damit zusammenhängen, daß die Früchte 1—2 Jahre hindurch von dem Baume nicht abfallen. Die chemische Untersuchung hat hier reichlich

---

1) Vgl. VOLKENS, Flora d. ägypt.-arab. Wüste (1887), p. 109. SOLEREDER, Vergl. Anat. d. Dicotyledonen, p. 197. — 2) O. RENNER, Flora, *97*, 24 (1907). — 3) C. FENIZIA, Just Jahresber. (1896), *I*, 479. — 4) ZOPF, Ber. Botan. Ges. (1906), p. 264, GÖPPERT, Nov. Act. Leop., *18*, Suppl. I, 260 (1844). KLOTZSCH, Botan. Ztg. (1852), p. 200. DE BARY, Ebenda (1871), p. 131. WIESNER, Ebenda (1876), p. 236, — 5) W. C. BLASDALE, Just Jahresber. (1893), *I*, 317. — 6) A. P. DE CANDOLLE, Pflanzenphysiologie, *I*, 198 (1833). — 7) G. VOLKENS, Ber. Botan. Ges., *8*, 120 (1890). — 8) P. KNUTH, Just Jahresber. (1889), *I*, 47. — 9) A. MEYER, Arch. Pharm., *234*, 15 (1879). — 10) M. MÖBIUS, Ber. Botan. Ges., *15*, 435 (1897).

Glyceride ergeben, noch dazu viel Palmitylglycerid neben freier Palmitinsäure, so daß die Substanz einen stark fettähnlichen Charakter hat. Eine Besonderheit bildet der Befund der als Japansäure bezeichneten Dicarbonsäure $C_{20}H_{40}(COOH)_2$, F 117°, wahrscheinlich als Mischglycerid mit Palmitinsäure vorhanden (1), ferner Ceryl- und Myricylalkohol, zwei charakteristische Bestandteile der Cerolipoide. Japanwachs oder Japantalg schmilzt bei 52—53° und hat wie alle Wachse eine sehr niedrige Jodzahl (12). Eine weitere Wachsart in Gewebezellen ist das Balanophorin, bei manchen Balanophoraceen (Bal. elongata, Langsdorffia hypogaea) in großer Menge in den Knollen, bis zu 65%, vorhanden. Nach neueren Untersuchungen (2) entwickelt es beim Verbrennen kein Acrolein, scheint somit Glyceride nicht zu enthalten und gibt bei der Spaltung Palmitinsäure. Schmelzpunkt 56—57° C. Unsicher ist Lokalisation und Natur der von KRAFT (3) aus dem Rhizom von Nephrodium filix mas gewonnenen Wachssubstanz.

Was für eine Bedeutung die in manchen Milchsäften beobachteten wachsartigen Stoffe haben, ist unbekannt. Durch BOUSSINGAULT (4) ist eine solche Substanz vom Milchsafte des Brosimum galactodendron bekannt geworden; sie schmilzt bei 50°, hat die prozentische Zusammensetzung: 79,28 % C, 11,7 % H, 9,02 % O, nähert sich also im Kohlenstoffgehalte den Fetten; näher untersucht ist dieses „Wachs" in neuerer Zeit nicht. Hingegen konnten GRESHOFF und SACK (5) von dem Wachs aus dem Milchsafte von Ficus ceriflua Jungh. bestätigen, daß es sich um hoch schmelzende Verbindungen handelt. Für das Wachs aus dem Opium, in welchem HESSE (6) die Cerylester der Palmitin- und der Cerotinsäure angab, ist es zweifelhaft, ob es (wie seine Zusammensetzung vermuten läßt) von der wachsreichen Epidermis der Mohnkapseln, oder aus dem Milchsafte stammt.

§ 2.
Chemie der Wachsarten.

Die pflanzlichen Wachssubstanzen waren schon den älteren Biochemikern wohlbekannt und finden sich bereits bei SENEBIER (7) in ihren wesentlichen Eigenschaften geschildert. Die älteren Autoren hielten sie irrigerweise für im wesentlichen identisch mit Bienenwachs [TREVIRANUS (8)]. PROUST (9) wies Wachs im Blütenstaube nach, FAURÉ (10) isolierte wachsartige Stoffe aus der Rinde von Buxus. Über das Carnaubawachs berichtete zuerst BRANDE (11). Auch das Myricawachs zählt

---

1) A. C. GEITEL u. VAN DER WANT, Journ. prakt. Chem., *61*, 151 (1900). Sonst: BURI, Arch. Pharm., *243*, 403 (1879). TROMMSDORFF, Journ. prakt. Chem., *1*, 151 (1834). EBERHARDT, Diss. (Straßburg 1888). AHRENS u. HETT, Ztsch. angewandt. Chem. (1901), p. 684. SCHAAL, Ber. Chem. Ges., *40*, 4784 (1907). MATTHES u. HEINTZ, Botan. Zentr., *113*, 591 (1910). E. TASSILY, Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 608 (1911). — 2) M. SIMON, Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, IIb (Nov. 1910). M. STRIGL, Ebenda, *117*, I (Nov. 1908). Früher: TH. POLECK, Nov. Act. Leop., *22*, (1847). SUDA, Bull. Agr. Coll. Tokyo, *5*, 263 (1902). — 3) KRAFT, Schweiz. Woch.schr. Chem. Pharm., *34* (1896). — 4) J. BOUSSINGAULT, Agronom., *7*, 195. — 5) M. GRESHOFF u. J. SACK, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *20*, 65 (1901). Ältere Angaben bei FR. KESSEL, Ber. Chem. Ges., *11*, 2112 (1878) und Just Jahresber. (1878), *I*, 259. — 6) O. HESSE, Ber. Chem. Ges., *3*, 637 (1870). — 7) J. SENEBIER, Physiol. végét., *2*, 424 (1800). Dort von älteren Autoren zitiert: BOUCHER (1798), TINGRY. — 8) L. CHR. TREVIRANUS, Physiologie, *2*, 42 (1838). — 9) PROUST, Journ. de Physique, *56*, 87. — 10) FAURÉ, Journ. de Pharm., *16*, 435 (1830). — 11) TH. BRANDE, Gilberts Ann., *44*, 287 (1813). J. VIREY, Journ. Pharm., *20*, 112 (1834).

zu den lange bekannten Wachsarten [CADET (1803)(1)]. Über das durch HUMBOLDT bekannt gewordene Palmenwachs von Ceroxylon andicola berichten BOUSSINGAULT (2) und BONASTRE (3). Die ältere Literatur ist auch bei DE CANDOLLE referiert (4). Den Reif der Früchte von Benincasa cerifera untersuchten NEES und MARQUART (5).

Unter der Reihe von Elementaranalysen über Wachsarten befinden sich neben den Untersuchungen über das Bienenwachs von SAUSSURE, OPPERMANN, HESS, MULDER (6) auch viele Angaben bezüglich Pflanzenwachs. MULDER, welcher übrigens lange Zeit irrige Vorstellungen über einen genetischen Zusammenhang zwischen Wachs und Chlorophyll hegte, berechnete für Pflanzenwachs die Formel $C_{40}H_{64}O_{10}$. Das Ceroxylonwachs analysierte BOUSSINGAULT, das Wachs der Zuckerrohrstengel DUMAS (7) und AVEQUIN.

Ceroxylon . . .	81,6% C,	13,3% H,	5,1% O
Saccharum . . .	81,4% C,	14,1% H,	4,5% O (F 82°)

Nach einer langen Reihe von Arbeiten über die Konstitution des Bienenwachses, worunter besonders die Studien von LEWY (8) und von GERHARDT (9) Erwähnung verdienen, gelang es erst BRODIE (10), die Natur der alkohollöslichen und unlöslichen Fraktion des Bienenwachses („Cerin" und „Myricin") zu ergründen, und zu zeigen, daß die erstere im wesentlichen aus der freien Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, letztere aus dem Palmitinsäureester des Melissyl- oder Myricylalkohols besteht.

Im Carnàubawachs fand MASKELYNE (11) Cerotinsäure und Melissylalkohol.

Heute besteht kein Zweifel darüber, daß die Zusammensetzung der meisten Pflanzenwachsstoffe vom Bienenwachs erheblich abweicht. Da in den Wachsüberzügen, wie zuerst WIESNER vermutete, tatsächlich Fettsäureglyceride sehr verbreitet vorkommen, sodann verschiedene ein- und zweibasische gesättigte Carbonsäuren und Oxycarbonsäuren, frei und in Esterform, ferner hochwertige Fettalkohole, Kohlenwasserstoffe, gefunden werden, endlich phytosterinähnliche Stoffe frei und in Esterform beigemengt sein können, so ist der Begriff „Pflanzenwachs" mehr eine biologische Bezeichnung als eine Gruppenbenennung. Doch können wir immerhin manche besser definierte Wachsstoffe darin biochemisch als Cerolipoide zusammenfassen.

Wachsüberzug von Blättern. Das beststudierte Material bildet das Palmenwachs des Handels, insbesondere das „Carnaubawachs" von

---

1) CH. L. CADET, Ann. de Chim., *44*, 140 (1803). Ferner J. BOSTOCK, Gehlens Journ., *6*, 645 (1806). J. F. DANA, Schweigg. Journ., *32*, 338 (1821). — 2) J. B. BOUSSINGAULT, Ann. de Chim. et Phys. (2), *29*, 330 (1825); *59*, 19 (1835). — 3) BONASTRE, Journ. Pharm., *14*, 349 (1828). — 4) A. P. DE CANDOLLE, Pflanzenphysiol., *I*, 198 (1833). — 5) NEES VON ESENBECK u. CL. MARQUART, Buchners Rep. Pharm., *51*, 313 (1835). — 6) TH. DE SAUSSURE, Ann. de Chim. et Phys. (2), *13*, 339 (1820). CH. OPPERMANN, Ebenda (2), *49*, 240 (1832). H. HESS, Pogg. Ann., *43*, 382 (1838); Journ. prakt. Chem., *13*, 411 (1838). MULDER, Berzelius Jahresber., *25*, 598 (1846); Journ. prakt. Chem., *32*, 172 (1844); Versuche allgem. physiol. Chem. (1844), p 276. B. COLLINS BRODIE, Lieb. Ann., *67*, 180 (1848); *71*, 144 (1849); Journ. prakt. Chem., *45*, 335 (1848); *48*, 385 (1849). — 7) DUMAS, Ann. de Chim. et Phys. (2), *75*, 222 (1841). AVEQUIN, Lieb. Ann., *37*, 170 (1841). — 8) B. LEWY, Ann. de Chim. et Phys. (3), *13*, 438 (1845). — 9) CH. GERHARDT, Ebenda (3), *15*, 236 (1845). — 10) BRODIE, Phil. Mag., *33*, 217; Berzelius Jahresber., *29*, 365 (1850). — 11) MASKELYNE, Ber. Chem. Ges., *2*, 44 (1869).

Copernicia cerifera Mart. aus Brasilien. LEWY (1) gab zuerst Elementaranalysen. MASKELYNE (2) wies zuerst Cerotinsäure und Melissylalkohol darin nach, STÜRCKE (3) außerdem einen Kohlenwasserstoff F 59°, Cerylalkohol $C_{26}H_{33} \cdot CH_2OH$ von 76° F; einen zweiwertigen Alkohol $C_{23}H_{46}(CH_2OH)_2$ von F 103,5°; die der Lignocerinsäure isomere Carnaubasäure; eine der Cerotinsäure isomere Säure von F 79°; eine Oxysäure $C_{19}H_{38} \cdot CH_2OH \cdot COOH$ oder deren Lacton $C_{19}H_{38}<^{CH_2}_{CO}>O$. Cerotinsäure hat nach MARIE (4) die Formel $C_{25}H_{50}O_2$, nach HENRIQUES (5) aber $C_{26}H_{52}O_2$. Melissylalkohol, oder auch Myricylalkohol genannt, ist $C_{30}H_{62}O$. Palmitinsäure kommt im Carnaubawachs nicht vor. Dieses Wachs schmilzt bei etwa 85° C. Die Verseifungszahl wird meist mit 79—80 angegeben. Zur Verseifung löst BERG (6) 4 g Wachs in 20 g Xylol, mischt 50 ccm $^n/_2$ alkoholische Lauge bei und kocht 2 Stunden am Rückflußkühler. Jodzahl ist 10—13,5. Das Wachs von Ceroxylon andicola soll im ganzen mit dem Coperniciawachs übereinstimmen. Hingegen hat nach HALLER (7) das Wachs der Palme Raphia Ruffia eine ganz andere Zusammensetzung und besteht hauptsächlich aus einem mit Arachylalkohol $C_{20}H_{42}O$ isomeren Alkohol. Das Wachs von Chamaerops ist von TESCHEMACHER (8) untersucht.

BOUGAULT (9) verdankt man eingehende Studien über das Wachs von Coniferenblättern, welches wieder ein ganz anderes Bild hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung ergibt. Es handelt sich um Estergemische, welche bei der Verseifung Oxysäuren liefern. So ist die bei Coniferen verbreitete Juniperinsäure $C_{16}H_{32}O_3$ Oxypalmitinsäure, die Sabininsäure $C_{12}H_{24}O_3$ ist Oxylaurinsäure; außerdem wurde öfters in kleinerer Menge die Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$, eine zweibasische Säure, aus der Wurzel von Thapsia garganica L. bekannt, aufgefunden. Diese Säuren sollen in peptidartiger Verkettung vorkommen, indem die Oxysäuren untereinander esterartig verknüpft sind („Estolide"). Vom Wachs der Grasblätter wurden durch KÖNIG (10) Myricylalkohol, Melissinsäure und ein Kohlenwasserstoff, Ceroten $C_{27}H_{54}$, als Hauptbestandteile angegeben. Das Wachs der Blätter bei Vaccinium vitis Idaea besteht nach OELZE (11) in ähnlicher Weise aus Cerylalkohol und Myristylalkohol, verestert mit Cerotinsäure, Melissinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure; die beiden letztgenannten Säuren sind am spärlichsten vorhanden. Überhaupt sind häufig in Cerolipoiden Fettsäuren mit den zugehörigen Alkoholen verestert. Da wir wissen, daß bei der CANNIZAROschen Umlagerung aus dem zugehörigen Aldehyd Alkohol und Säure entstehen, so daß zwei Moleküle Aldehyd ein Molekül Ester liefern, so kann man wohl an derlei Prozesse in der lebenden Zelle denken, nach dem Schema:

$$\text{Acetaldehyd } 2\,CH_3 \cdot COH + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3COOH$$

---

1) LÉWY, zit. BOUSSINGAULT, Agronomie, *7*, 190. — 2) MASKELYNE, Ber. Chem. Ges., *2*, 44 (1869). — 3) H. STÜRCKE, Lieb. Ann., *223*, 283 (1883). Ferner: L. v. PIEVERLING, Ebenda, *183*, 344 (1876). A. GASCARD, Journ. Pharm. et Chim. (5), *28*, 49 (1893). — 4) T. MARIE, Compt. rend., *119*, 428 (1894); Ann. de Chim. et Phys. (7), *7*, 145 (1896); Bull. Soc. Chim. (3), *15*, 590 (1896). — 5) HENRIQUES, Ber. Chem. Ges., *30*, 1415 (1897). — 6) R. BERG, Chem.-Ztg., *33*, 885 (1909). BUCHNER, Ebenda, *31*, 126, 270 (1907). Konstanten: RADCLIFFE, Pharm. Journ. (1. Dez. 1906). — 7) A. HALLER, Compt. rend., *144*, 594 (1907); Chem.-Ztg., *31*, 387 (1907). JUMELLE, Compt. rend., *141*, 1251 (1905). — 8) J. E. TESCHEMACHER, Journ. prakt. Chem., *39*, 220 (1846). — 9) J. BOUGAULT u. BOURDIER, Compt. rend., *147*, 1311 (1908); *150*, 874 (1910); Journ. Pharm. et Chim. (6), *30*, 10 (1909); (7) *3*, 101 (1911). — 10) J. KÖNIG, Ber. Chem. Ges., *3*, 566 (1870). KÖNIG u. KIESOW, Ebenda, *6*, 500 (1873). — 11) BATTELLI u. STERN, Soc. biol. (6. Mai 1910).

Dieselbe Reaktion ist nun von BATTELLI und STERN (1) bei Anwendung von Leberbrei beobachtet worden. Nach PARNAS (2) ist nicht daran zu zweifeln, daß Lebergewebe ein Enzym enthält, welches die CANNIZAROsche Umlagerung katalysiert. Dieses Enzym wurde als „Aldehydmutase" bezeichnet. Ähnliche Untersuchungen würden wohl aúch für den pflanzlichen Stoffwechsel derartige Reaktionen auffinden lassen, und es ist recht wahrscheinlich, daß gerade im Fettstoffwechsel und bei der Wachsbildung solche Erscheinungen eine Rolle spielen.

Wachs von Musablättern ist nach GRESHOFF (3) im wesentlichen Ester von Myricylalkohol mit einer der Cerotinsäure isomeren Säure, die jedoch einen viel niedrigeren Schmelzpunkt hat als jene. Eucalyptuswachs enthält nach HARTNER (4) vielleicht Cerylalkohol. BARBAGLIA (5) findet das Wachs von Buxusblättern aus Myricylpalmitinsäureester bestehend. Tabakblätter enthalten nach KISSLING (6) 0,14% Wachs, das wahrscheinlich Myristylalkohol-Melissinsäureester ist; THORPE und HOLMES (7) fanden darin einen Kohlenwasserstoff. Das in neuerer Zeit als Handelsartikel erschienene Candelillawachs von Euphorbia antisyphilitica aus Mexiko ist nach HARE und BJERREGAARD (8) ähnlich wie das Wachs von Zuckerrohr aus Fettsäuren, deren Estern und einem Alkohol bestehend (F 67—68°). Das unter demselben Namen gehende Wachs von Pedilanthus Pavonis (Euphorb.) ist von NIEDERSTADT (9) untersucht. Die meisten Wachsarten enthalten somit Myricylalkohol (C_{30}) und Cetylalkohol (C_{27}), ferner Cerotinsäure C_{27} und Melissinsäure (C_{30}), beide Paare um drei Kohlenstoffatome verschieden, ähnlich wie es häufig bei den Fettsäuren der Neutralfette gefunden wird. Hochwertige Ketone wurden von JACOBSON (10) aus Luzerne dargestellt: Myristin F 67,5—77° und Alfalfon $C_{21}H_{42}O$; es ist aber nicht gewiß, ob diese Stoffe hier aus dem Wachsüberzug der Pflanze stammten. Angaben liegen ferner vor bezüglich des Wachses von Olivenblättern (11) und von Eupatorium Rebaudianum (12). Das aus dem Kraut von Euphorbia pilulifera erhaltene Wachs enthält Cerylalkohol und Melissinsäure (13). Von den Stengeln der Euphorbia gregaria Marl. ließ sich 2,44% Wachs gewinnen (14)

Aus dem Wachsüberzuge der Epidermis stammen vielleicht auch die festen Kohlenwasserstoffe, welche ABBOT und TRIMBLE (15) aus Phlox caroliana und Rhamnus Purshiana durch Petrolätherextraktion darstellten. Diese Stoffe schmolzen über 196° und entsprachen der Zusammensetzung $(C_{11}H_{18})x$. POWER und MOORE (16) gewannen aus den Blättern von Prunus serotina außer Fettsäureglyceriden Pentatriakontan $C_{32}H_{72}$, Hentriakontan $C_{31}H_{64}$ und Cerylalkohol. Hentriakontan (F 68°) ist auch aus Blättern

---

1) BATTELLI u. STERN, Soc. biol. (6. Mai 1910). — 2) J. PARNAS, Biochem. Ztsch., *28*, 274 (1910). — 3) M. GRESHOFF, Just Jahresber. (1899), *II*, 24. GRESHOFF u. SACK, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *20*, 65 (1901). — 4) HARTNER, Ber. Chem. Ges., *9*, 314 (1876). — 5) BARBAGLIA, Just Jahresber. (1884), *I*, 153. — 6) KISSLING, Ber. Chem. Ges., *16*, 2432 (1883); Chem.-Ztg., *25*, 684 (1901). — 7) THORPE u. HOLMES, Proc. Chem. Soc., *17*, 170 (1901). — 8) HARE u. BJERREGAARD, Journ. Ind. and Eng. Chem. (1910), p. 203. — 9) NIEDERSTADT, Chem.-Ztg., *35*, 1190 (1911); Verhandl. Naturf. Versamml. (Münster 1912), *2*, I, 170. C. LÜDECKE, Chem. Zentr. (1912), *II*, 878. — 10) C. A. JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 2048 (1911); *34*, 300 (1912). — 11) CANZONERI, Gazz. chim. ital., *36*, II, 372 (1906). — 12) DIETERICH, Pharm. Zentr.halle, *50*, 435 (1909). — 13) FR. B. POWER u. H. BROWNING jun., Pharm. Journ. (4), *36*, 506 (1913). — 14) H. THOMS, Notizbl. Kgl. Garten Dahlem, *5*, 234 (1911). W. LENZ, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *9*, 228 (1913). — 15) ABBOT u. TRIMBLE, Ber. Chem. Ges., *21*, 2598 (1888); Amer. Chem. Journ., *10*, 439 (1889). — 16) POWER u. MOORE, Journ. Chem. Soc. Lond., *97*, 1099 (1910).

von Zygadenus intermedius dargestellt (1). Hesse (2) wies in den Blättern von Drimys granatensis einen einwertigen Wachsalkohol, Drimol, $C_{28}H_{58}O_2$ nach.

Über Wachsausscheidungen bei Moosen hat BRUNNTHALER (3) Angaben gemacht; Blätter, Seta, Stämmchen und Kapsel des blaugrün aussehenden Ditrichum glaucescens (Hedw.) besitzen Wachsüberzug. — Das aus Torf hergestellte „Montanawachs" enthält nach RYAN (4) eine Säure $C_{28}H_{56}O_2$, Montaninsäure, F 83°, einen Kohlenwasserstoff, keinen Wachsalkohol.

Blüten: Untersucht ist das Wachs der Blumenkrone von Jasminum durch RADCLIFFE (5), ferner das Wachs von Tanacetumblüten, wo MATTHES und SERGER (6) Tanacetumölsäure, die wahrscheinlich mit der Lycopodiumölsäure identisch ist, Daturinsäure, Stearinsäure und Melissylalkohol angeben; ferner Wachs aus den Blüten von Trifolium incarnatum, wo ROGERSON (7) den Wachsalkohol $C_{34}H_{70}O$ (Incarnatylalkohol), Hentriakontan, Trifolianol und Fettsäureglyceride fand. Inwieweit diese Stoffe vom Pollen stammen, ist nicht bekannt.

Früchte: Öfterer Untersuchung ist besonders das Wachs der Traubenbeeren unterzogen worden. Es schmilzt bei 70—73°; nach WEIGERT (8) macht es 1,55 Gewichtsprozente der feuchten ausgepreßten Schalen aus. ETARD (9) fand im CS_2-Extrakt der Fruchtschalen freie Palmitinsäure und deren Ester mit einem Alkohol $C_{26}H_{39}(OH)_3$, H_2O, Oenocarpol. Der Schmelzpunkt des freien Alkohols wurde mit 304°, jener des Esters mit 272° bestimmt. Es sei anschließend erwähnt, daß ETARD einen wachsartigen Stoff der Vitisblätter $C_{17}H_{34}O$, Vitol, und einen anderen $C_{23}H_{44}O_2$, Vitoglykol, beschreibt. Von Medicago und Bryonia wurde Medicagol $C_{20}H_{41}OH$ und Bryonan $C_{20}H_{42}$ angegeben. Mit Bryonan ist nach MATTHES (10) das Lauran $C_{20}H_{42}$ aus Lorbeersaft identisch, welches wohl aus dem Wachsüberzug der Beeren stammt. SEIFERT (11) macht interessante Angaben über phytosterinartige Stoffe aus dem Wachsüberzuge der Vitisbeeren. Sein Vitin, $C_{20}H_{32}O_2$, krystallinisch, wird auch bei Apfel, Birne, Pflaume, Heidelbeere durch sehr ähnliche Stoffe vertreten. Diese Substanzen haben schwach saure Eigenschaften, sind löslich in alkoholischem NaOH, geben hierin mit Wasser versetzt eine weißliche Trübung, mit Metallsalzen dicke Fällungen. Vitin enthält ein Alkohol-OH, und gibt die Cholestolprobe, jedoch nicht die Reaktion von HESSE-SALKOWSKI. Traubenwachs enthält wahrscheinlich auch Ceryl- und Myricylalkohol, sowie Palmitin- und Cerotinsäure, nach BLÜMML (12) auch Fettsäureglyceride. Äpfelwachs wurde durch THOMAE (13) untersucht, jenes vom Olivenepicarp durch MINGIOLI (14) (F 98—100°). Das Wachs von Lorbeerfrüchten enthält nach MATTHES und SANDER außer dem erwähnten Lauran $C_{20}H_{42}$ Myricylalkohol und Melissinsäure. Von Cucurbitafrüchten wird der Alkohol Cucurbitol $C_{20}H_{40}O_4$, F 260°, angegeben (15).

---

1) F. W. HEYL u. HEPNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 808 (1913). — 2) O. HESSE, Lieb. Ann., *286*, 369 (1895). — 3) BRUNNTHALER, Österr. botan. Ztsch. (1904), p. 94. — 4) H. RYAN, Biochem. Zentr., *10*, 294 (1910). — 5) RADCLIFFE u. ALLAN, Journ. Soc. Chem. Ind., *28*, 227 (1909). — 6) MATTHES u. SERGER, Arch. Pharm., *247*, 418 (1909). — 7) ROGERSON, Journ. Chem. Soc. Lond., *97*, 1004 (1910). — 8) WEIGERT, Die Weinlaube (1887), p. 328. — 9) ETARD, Compt. rend., *114*, 231, 364 (1892). — 10) MATTHES u. SANDER, Arch. Pharm., *246*, 165 (1908). — 11) W. SEIFERT, Landw. Versuchsstat., *45*, 29 (1894); Monatsh. Chem., *14*, 719 (1894). — 12) BLÜMML, Chem. Zentr. (1898), *I*, 1178. — 13) THOMAE, Journ. prakt. Chem., *84*, 247 (1911); *87*, 142 (1913). — 14) MINGIOLI, Ber. Chem. Ges., *15*, 381 (1882). — 15) POWER u. SALWAY, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 346, 360 (1910).

Der Wachsüberzug der Früchte von Myrica cerifera, das bekannte „Myrtle-Wax“, besteht nach SMITH und WADE (**1**) vor allem aus Tripalmitin, hat also stark Fettcharakter.

Ob die von GUTZEIT (**2**) in jungen Heracleumfrüchten gefundenen Kohlenwasserstoffe dem Wachsüberzuge entstammen, ist unsicher; sie können auch in den Sekretbehältern enthalten sein. KRASSOWSKI (**3**) fand einen gesättigten Kohlenwasserstoff F 81° bei der Untersuchung der Früchte von Rhamnus cathartica.

Rinden usw. Nach SACK (**4**) besteht das Wachs von der Rinde der Jatropha curcas aus Myricylalkohol und dessen Melissinsäureester und auch das Rindenwachs von Fouquiera splendens (Tamariscaceae), welches angeblich in Bastfasermembranen enthalten ist, soll dem gewöhnlichen Charakter pflanzlicher Cerolipoide entsprechen (**5**).

Besondere Stoffe wurden von der Rinde der Ilex-Arten beschrieben. Aus der einheimischen Ilex Aquifolium isolierte PERSONNE (**6**) seinen Ilicylalkohol $C_{25}H_{44}O$, F 175°; SCHNEEGANS (**7**) gewann von derselben Pflanze aus der Rinde der Frühjahrstriebe das Ilicen $C_{35}H_{60}$. DIWERS und KAWAKITA (**8**) fanden in der Rinde der japanischen Ilex integra Thunb., welche den japanischen Vogelleim Tori-mochi liefert, einen dem Ilicylalkohol entsprechenden Stoff $C_{22}H_{38}O$, F. 172°, und den neuen Mochylalkohol $C_{26}H_{46}O$, F 234°; beide als Palmitylester.

Nach WINDAUS und WELSCH (**9**) aber handelt es sich im Ilicylalkohol nur um freies α-Amyrin, aus dem Grenzgebiete der Harzalkohole und Sterinolipoide. Aus dem Wachs von Linumstengeln (gewonnen durch Auskochen von Flachs mit Alkohol: 3—4% Ausbeute) stellten CROSS und BEVAN (**10**) durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge Cerylalkohol dar. Aus dem Abfallsstaub der Flachsspinnereien konnte C. HOFFMEISTER (**11**) etwa 10% einer wachsartigen bei 61,5° schmelzenden Substanz gewinnen, welche Kohlenwasserstoffe (dem Ceresin recht ähnlich), ferner Cerylacetat und wahrscheinlich Phytosterinacetat außer Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolen- und Isolinolensäure enthält. Wie viel von allen diesen Stoffen als Bestandteile des Wachsüberzuges der Leinstengel gelten kann, läßt sich bei dem leider nicht näher kontrollierbaren Untersuchungsmaterial nicht feststellen.

Pathologische Wachsausscheidungen von Holzgewächsen sind gleichfalls untersucht worden. So entsprach ein von FLÜCKIGER (**12**) analysierter Wachsüberzug auf Buchenrinde (wahrscheinlich durch Insektenstich entstanden) in seiner Zusammensetzung $C_{27}H_{54}O_2$ und Schmelzpunkt 81—82°, der Cerotinsäure; doch reagierte die alkoholische Lösung nicht sauer. Ist es hier fraglich, ob Pflanze oder Tier das Wachs produziert hat, so muß die Wachsproduktion auf der chinesischen Esche als ausschließlich tierischer Natur gelten. Das wachsproduzierende Insekt ist hier Coccus ceriferus;

---

1) SMITH u. WADE, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 629 (1903). Früher: MOORE, Chem. Zentr. (1862), p. 779. — **2**) GUTZEIT, Ber. Chem. Ges., *21*, 2881 (1888). — **3**) KRASSOWSKI, Chem. Zentr. (1906), *II*, 348. — **4**) J. SACK, Ebenda (1906), *I*, 1106. — **5**) H. ABOTT, Arch. Pharm. (1886), p. 862. SCHAER, Just Jahresber. (1888), *I*, 45. — **6**) PERSONNE, Compt. rend., *98*, 1585 (1884). — **7**) SCHNEEGANS u. BRONNERT, Arch. Pharm., *232*, 532 (1895); *231*, 582 (1894). — **8**) DIWERS u. KAWAKITA, Journ. Chem. Soc. Lond. (1888), *1*, 268. — **9**) WINDAUS u. WELSCH, Ber. Chem. Ges., *42*, 612 (1909). WELSCH, Biochem. Zentr., *9*, 17 (1909). — **10**) C. F. CROSS u. J. E. BEVAN, Chem. News, *60*, Nr. 1567 (1889). — **11**) C. HOFFMEISTER, Ztsch. „Flachs u. Leinen“, Nr. 101 (September 1902); Ber. Chem. Ges., *36*, 1047 (1903). — **12**) F. A. FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *4*, 8 (1875).

das „chinesische Wachs" besteht nach BRODIE (1) aus Cerotinsäure-Cerylester.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß bei den Wachsarten geradeso wie bei Fetten Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl, Hehnersche Zahl usw. als Konstanten bestimmt zu werden pflegen, hauptsächlich zu praktischen Zwecken. Näheres hierüber in den Werken von BENEDIKT-ULZER, SCHAEDLER, WIESNER.

Bildung der Wachsarten. — Es ist eine offene Frage, ob die Wachsüberzüge aus Bestandteilen der Zellmembranen gebildet werden oder ob die in den Überzügen enthaltenen Substanzen im Protoplasma entstehen und an ihrer endgültigen Stelle zur Ausscheidung gelangen. Der ersterwähnte Fall ist nicht unmöglich, indem die Entstehung von Wachs aus Kohlenhydraten im Leibe der Biene durch Fütterungsversuche von ERLENMEYER und v. PLANTA (2) nachgewiesen worden ist. Da in der Pflanzenbiochemie einschlägige Experimentaluntersuchungen fehlen, so läßt sich diese Frage derzeit nicht entscheiden.

Druckfehler, Berichtigungen und Nachträge.

p. 10. Zeile 6: Lies statt „injouring": „injuring".

p. 17. Zu Anm. 3: O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *27*, 971 (1913).

p. 21. Absatz 2 von unten: Streiche den Satz „Die auffallenden Erscheinungen .... einfach erklärt". Statt dessen hat es zu heißen: „Bisher wurden nur die als Perispor bezeichneten Hüllen vieler Farnsporen von HANNIG (3) als Produkte der „Periplasmodien" erkannt. Jedoch ist ...."

p. 23. Zu Anm. 1: HERRERA, Arch. Plasmogenie gén., *1*, 55 (1913). Mikrochemie des Protoplasmas: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, p. 438 (Berlin 1913).

p. 24. Setze „Krystalloide" statt „Kristalloide". Ferner zu Anm. 1: F. QUADE, Prometheus, *24*, 62 (1913).

p. 25. Zu Anm. 1: WEIMARN, Koll. Ztsch., *12*, 124 (1913). R. C. TOLMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 317 (1913).

p. 26. Die Teilchen von Metallsolen sind Schmelzkügelchen: C. BENEDICKS, Koll.chem. Beihefte, *4*, 229 (1913).

p. 27. Fraktionierung durch Diffusion: DABROWSKI, Bull. Internat. Acad. Cracovie (1912), A, p. 485.

p. 29. Zu Anm. 2: SIEDENTOPF, Koll. Ztsch., *12*, 68 (1913).

p. 30. Einige Beobachtungen in unserem Institute haben mich davon überzeugt, daß auch im lebenden Cytoplasma in manchen Fällen an den Mikrosomen Brownsche Molekularbewegung wahrzunehmen ist. — Zu Anm. 3: N. PIHLBLAD, Ztsch. physik. Chem., *81*, 417 (1912).

p. 31. Zu Anm. 2: P. BARY, Journ. Chim. Phys., *10*, 437 (1912). Bestimmung der Teilchengröße: A. DUMANSKI, ZABOTINSKI und EWSEJEW, Koll. Ztsch., *12*, 6 (1913).

p. 32. Herstellung von Metallsolen: PIERONI, Gazz. chim. ital., *43*, I, 197 (1913). BANCROFTS u. BRIGGS, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 9 (1913). R. LIESEGANG, Arch. Entwicklungsmech., *34*, 452 (1912), hebt richtig hervor, daß die Schaumstrukturtheorie und die Emulsionstheorie sich nicht ausschließend gegenüberstehen.

p. 34. Zu Anm. 4: JORISSEN u. WOUDSTRA, Arch. Néerland. Sci. Exact., *III*, A, 1 (1913). Beziehungen zur Adsorption: ISHIZAKA, Ztsch. phys. Chem., *83*, 97 (1913).

---

1) B. C. BRODIE, Journ. prakt. Chem., *46*, 30 (1849). — 2) E. ERLENMEYER u. A. v. PLANTA-REICHENAU, Malys Jahresber., Tierchemie, *8*, 294; *9*, 265; *10*, 366 (1880).

p. 35. Sole: J. FRANK, Koll chem. Beihefte, *4*, 195 (1913). V. HENRI, Koll. Ztsch., *12*, 246 (1913).

p. 39. Zu Anm. 6 schalte ein hinter 475: 739.

p. 40. Zu Anm. 3: ZSIGMONDY, Ztsch. Koll.chem., *12*, 16 (1913).

p. 43. Parallelismus der Quellungs- und Wachstumsbeeinflussung durch Säuren und Salze: G. A. BOROWIKOW, Biochem. Ztsch., *48*, 230; *50*, 119 (1913).

p. 46. Lies statt Kurve 1: Fig. 1. Im Texte daneben soll es heißen statt „$\frac{x}{m}$ ist stets als die auf die Mengeneinheit“: „ist stets als die von der Mengeneinheit“. — Adsorptionsisothermen: R. MARC, Ztsch. physik. Chem., *81*, 641 (1913). Nach VAN BEMMELEN, Die Adsorption, p. 110, ist die Verteilungsformel $\frac{\sqrt[x]{C_1}}{C_2} = k$ schon 1859 durch BOEDECKER, Journ. f. Landw., *7*, 48, gebraucht worden.

p. 47. Zu Anm. 1: V. GEORGIEVICS, Monatsh. Chem., *34*, 733 (1913).

p. 52. Bezüglich der Brownschen Bewegung an Teilchen im lebenden Plasma vgl. das oben Gesagte. Feinste organische Strukturen: STEMPELL, Naturforsch.-Vers. Münster (1912), *2*, I, 257.

p. 53. Formbildung bei Amöben unter dem Einflusse von Narkoticis, Säuren, Alkalien usw. ISHIKAWA, Ztsch. allgem. Physiol., *14*, 1 (1912). Morphologie des Zellkerns: DELLA VALLE, Koll. Ztsch., *12*, 12 (1913).

p. 54. Zu Anm. 2: LIESEGANGsches Zonenphänomen und organische Strukturen: E. KÜSTER, Über Zonenbildung in kolloid. Medien (Jena 1913). Sitz.ber. Niederrhein. Ges. Nat. u. Heilk. (Bonn 1913). R. LIESEGANG, Naturwiss. Woch.schr., *12*, Nr. 25 (1913).

p. 56. Zu Anm. 1: H. KAYSER, Zentr. Bakt. I, *62*, 174 (1912). Wasserabsorption durch lebende und tote Samen: G. ATKINS, Proc. Dubl. Roy. Soc., *12*, 35 (1909).

p. 58. Zu Anm. 5: Kritisches bei R. HÖBER u. NAST, Biochem. Ztsch., *50*, 418 (1913). Übrigens treten Fettemulsionen in lebende Zellen ein, nach KRYŽ, Ztsch. f. Pflanzenkrankh., *23*, 34 (1913), wird auch Vaselineöl durch Pflanzenwurzeln aufgenommen. „Lipolytischer Koeffizient“: A. MAYER u. G. SCHAEFFER, Compt. rend., *156*, 1253 (1913).

p. 59. Kautschuk als semipermeable Lipoidmembran: W. J. GIES, ROSENBLOOM, WELKER, BEAL u. GEIGER, Biochem. Bull., *2*, 55—78 (1913). NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 658 (1913). Herstellung kleiner Zellen mit Lecithinhäutchen und mit beliebigem Inhalte: E. N. HARVEY, Biochem. Bull., *2*, 90 (1913).

p. 60. Lies statt BOESERKEN: BOESEKEN u. WATERMAN. Zu Anm. 2: WATERMAN, Diss. (Delft 1912). Zu Anm. 4: Aluminium: J. SZÜCS, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 269 (1913). Zu Anm. 6: HARVEY, Amer. Journ. Physiol., *31*, 335 (1913).

p. 60. Bei allen Versuchen mit lipoidlöslichen Stoffen hat man den Gehalt der Zellen an fettartigen Substanzen, welche die angewendeten Reagentien speichern, sehr zu berücksichtigen, und man hat von vornherein zu erwarten, daß bei fettreichen Zellen, wie sie die meisten tierischen Objekte darbieten, allgemein so konstante Beziehungen zwischen Capillaraktivität und Tötungsgrenze nicht erhalten werden können, sondern daß hier wasserlösliche und wasserunlösliche capillaraktive Stoffe Unterschiede darbieten. Diese Differenzen zwischen Tier- und Pflanzenzellen berücksichtigt VERNON nicht. VERNON, Biochem. Ztsch., *51*, 1 (1913). Vgl. auch L. CHOQUARD, Ztsch. Biolog., *60*, 101 (1913). Zu Anm. 3 auch L. A. PELOUS, Journ. Physiolog. Pathol. gén., *14*, 309 (1912). J. STOCK, Anzeig. Akad. Krakau (A), (1913), p. 131.

p. 62. Zu Anm. 1: Permeabilitätsänderungen durch Anästhetica: OSTERHOUT, Science, *37*, 111 (1913). Reversible Änderungen durch Elektrolyte: OSTERHOUT, Ebenda, *36*, 350 (1912). Zu Anm. 4: Vaselineöl: F. KRYŽ, Ztsch. f. Pflanzenkrankh. *23*, 34 (1913).

p. 63. Zu Anm. 5: Messung: KANITZ, Oppenheimers Handb. d. Biochemie, Erg.-Bd. (1913). ERDMANN, Journ. Biol. Chem., *14*, 141 (1913). Eiweiß: BOTAZZI u. D'AGOSTINO, Atti Acc. Linc. Roma (5), *21*, II, 561 (1912). Einfluß von Licht: MARENIN, HESEHUS, Chem. Zentr. (1913), *I*, 1647. Temperaturkoeffizient: P. WALDEN u. SWINNE, Ztsch. physik. Chem., *82*, 271 (1913).

p. 64. Zu Anm. 6: Über die Wirkung der Struktur auf chem. Vorgänge in Zellen (Jena 1913).

p. 66. Zu Anm. 2: QUADE, Prometheus, *24*, 62 (1913).

p. 68. Zu Anm. 5: Weitere methodische Vervollkommnung besonders von KOSSEL, Ztsch. physiol. Chem., *84*, 354 (1913). Auch ROSENBLOOM, Journ. Biol. Chem., *14*, 27 (1913).

p. 69. Selbststeuerung: FR. HOFMEISTER, Chem. Steuerungsvorgänge im Tierkörper; Schrift. wiss. Ges. Straßburg (1912), Nr. 17.

p. 70. Zu Anm. 1: FISCHER, Die Naturwiss. (1913), p. 558. Zu Anm. 6: AUBERT, Ann. de Chim. et Phys., *26*, 145 (1912). Turgorsteigerung beim Abkühlen als Regulativ: A. WINKLER, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 467 (1913). Chlamydomonas, Zoosporen, Kälteresistenz: DESROCHE, Soc. Biol., *72*, 748 (1912).

p. 71. Zu Anm. 2: ANDREWS, Bull. Torr. Bot. Club, *39*, 445 (1912). Zu Anm. 5: MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztsch., *49*, 232 (1913).

p. 72. Mikrokryoskopie: DRUCKER u. SCHREINER, Biolog. Zentr., *33*, 99 (1913).

p. 75. Zu Anm. 1: HASSELBALCH, Biochem. Ztsch., *49*, 451 (1913). Biochem. Bull., *2*, 367 (1913). Zu Anm. 4: SÖRENSEN u. PALITZSCH, Biochem. Ztsch., *51*, 307 (1913). Rotkohlfarbstoff: WALBUM, Ebenda, *48*, 291 (1913).

p. 77. Über Diffusion von Ionen durch Gallerten auch BUSCALIONI u. PURGOTTI, Atti Ist. Bot. Pavia (II), *9*, 1; *11*, 1 (1911). Bioelektrische Potentialdifferenzen an Membranen: BERNSTEIN, Biochem. Ztsch., *50*, 393 (1913). LOEB u. BEUTNER, Ebenda, *51*, 288 300. BEUTNER, Ztsch. Elektrochem., *19*, 319 (1913).

p. 81. Zu Anm. 2: B. SCHWETZOW, Chem. Zentr. (1913), *I*, 584. Zu Anm. 3: Protoplasmaströmung: V. VOUK, Denkschr. Wien. Akad., *88* (1912).

p. 87. Zu Anm. 7: BIDDLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 418 (1913). Selbst die so wenig dissoziierten Aminosäuren katalysieren die Spaltung der Fettsäureester nach HAMLIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 624 (1913).

p. 90. ROSANOFF, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 173 (1913), unterscheidet direkte Katalysatoren, die sich an der Reaktion beteiligen, jedoch nicht in der stöchiometrischen Gleichung erscheinen, und indirekte, die sich nicht an der Reaktion beteiligen, jedoch die Geschwindigkeit der Reaktion ändern.

p. 94. Zeile 20 lies statt „Platinsol": „Platinsols". Rhodium-Ameisensäure-Katalyse: BREDIG u. TH. BLACKADDER, Ztsch. physik. Chem., *81*, 385 (1912).

p. 95. O. COHNHEIM, Die Enzyme (New York 1912).

p. 96. W. N. BERG, Biochem. Bull., *2*, 441 (1913), hebt hervor, daß schon VON WITTICH, Pflüg. Arch., *5*, 435 (1872), die Rolle der Enzyme als Reaktionsbeschleuniger erkannt hatte.

p. 98. Oberflächenspannung von Enzymlösungen: GRAMENITZKY, Biochem. Ztsch., *52*, 142 (1913). Adsorption, Diffusion: W. RUHLAND, Biol. Zentr., *33*, 337 (1913). Fällung mit feuchtem Aluminiumhydroxyd: WELKER u. MARSHALL, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 822 (1913).

p. 100. Mikrochemie der Enzyme: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, p. 424 (Berlin 1913).

p. 101. Endoenzyme, Enzymadsorption: RUHLAND, Biolog. Zentr., *33*, 337 (1913).

p. 106. Zeile 22 lies: „Aldehydmutase". Emulsin ist, mit heißem Alkohol behandelt, gegen hohe Temperaturen widerstandsfähiger, so daß 2 Minuten Kochen mit absolutem Alkohol noch nicht wesentlich abschwächt: BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 65 (1913).

p. 109. Zu Anm. 1: BERTRAND u. COMPTON, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 161 (1912). Zu Anm. 7: AGULHON, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 38 (1912). C. KREIBICH, Arch. Dermat. u. Syph., *113*, 529 (1912).

p. 110. Diastase von Aspergillus Oryzae wirkt gleichfalls noch in 70 % Alkohol.

p. 111. Lipase und Neutralsalze: K. G. FALK, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 601 (1913).

p. 121. Daß bei der Invertin-Rohrzuckerhydrolyse eine Verbindung von Invertin mit Saccharose eine Rolle spielt, geht deutlich aus den Ergebnissen der Arbeit von MICHAELIS hervor: Biochem. Ztsch., *49*, 333 (1913). Für diese Verbindung ließ sich die Dissoziationskonstante ermitteln. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in jedem Momente der Konzentration dieser Verbindung proportional.

p. 123. Zu Anm. 5: ROSENTHALER, Biochem. Ztsch., *50*, 487 (1913), hält seine synthetisch wirkende Oxynitrilese für verschieden von dem Oxynitril spaltenden δ-Emulsin. KRIEBLE, Biochem. Bull., *2*, 227 (1913).

p. 128. Auch der Rotlaufbacillus bildet extracelluläre Giftstoffe und Endotoxin: H. J. VAN NEDERVEEN, Fol. microbiol., *2*, 1 (1913).

p. 129. Getrocknetes Tetanotoxin, in Glycerin aufbewahrt, hielt sich 7 Jahre wirksam: NICOLLE u. TRUCHE, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 1031 (1913).

p. 132. Zu Anm. 7: W. FORD u. ROCKWOOD, Journ. Exp. Ther., *4*, 235, 241 (1913).

p. 133. Zu Anm. 9: KOBERT, Landw. Versuchsstat., *79* u. *80*, 97 (1913).

p. 134. Agglutinogene von einzelligen Algen: ROSENBLATT-LICHTENSTEIN, Arch. Anat. u. Physiol. (1912), p. 414.

p. 136. Thermostabiles Präcipitogen von Anthrax: V. HECHT, Zentr. Bakt. I, *67*, 371 (1912).

p. 143. Komplement: E. WEIL, Biochem. Ztsch., *48*, 347 (1913). VANLOOVEREN, Ztsch. Immun.forsch., I, *16*, 377 (1913). K. MEYER, Ebenda, *15*, 355 (1912). THIELE u. EMBLETON, Ebenda, *16*, 160 (1913). BRONFENBRENNER u. NOGUCHI, Biochem. Bull., *2*, 166 (1913). LIEFMAN, Ztsch. Immun.forsch., *16*, 503 (1912). Zu Anm. 11: KASHIWABARA, Ztsch. Immun.forsch., *17*, 21 (1913). COURMONT u. DUFOURT, Journ. Physiol. Pathol. gén., *14*, 1143 (1913).

p. 151. Manchmal sind sehr konzentrierte Lösungen viel weniger wirksam als verdünnte. V. ARCICHOWSKIJ, Biochem. Ztsch., *50*, 233 (1913).

p. 153. Giftresistenz und Substratzusammensetzung: A. LE RENARD, Ann. Sci. Nat., *16*, 277 (1912).

p. 157. 0,01 % $Co(NO_3)_2$ hemmt Gärung, aber nicht die Zellvermehrung der Hefe: TH. BOKORNY, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg., *53*, 223 (1913). Fernere Wirkungen: BOKORNY, Ebenda, p. 941, 957, 973. Wirkung von Kolloiden und von Suspensionen durch Erleichterung des Entweichens der CO_2: N. L. SÖHNGEN, Fol. microbiol., *2* (1913).

p. 170. Neutralsalzwirkung auf Hefe und keimende Samen: TH. BOKORNY, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg., *52*, 1469, 1905 (1912); Biochem. Ztsch., *50*, 42 (1913). Zu Anm. 2: Ebenda (1912), p. 753.

p. 171. Eine aus 0,25 ‰ $MgSO_4$, 0,5 ‰ KH_2PO_4, 0,5 % NH_4NO_3 bestehende Nährlösung für Wasserkulturen ist schädlich und wird durch Ca entgiftet: C. ROBERT, Compt. rend., *156*, 915 (1913). N. K. KOLTZOFF, Pflüg. Arch., *149*, 327 (1913), fand für die Giftwirkung auf Zoothamnium alternans die Reihe $K > Rb > Na > Cs > NH_4 > Li$ gültig, die der eiweißfällenden Wirkung der Kationen entspricht.

p. 172. Keimfähigkeit und Salzdüngung; A. RUSCHE, Journ. f. Landw., *60*, 305 (1912).

p. 174. Quellungsförderung und Wachstumsstimulation durch sehr verdünnte Säuren: BOROWIKOW, Biochem. Ztsch., *48*, 230 (1913). Wirkung auf keimende Samen: BOKORNY, Ebenda, *50*, 67 (1913); auf Pilze: BOKORNY, Zentr. Bakt. II, *37*, 168 (1913). Mucoraceen: RITTER, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 351 (1913).

p. 175. Zu Anm. 4: W. HEIMANN, Ztsch. Immun.forsch., I, *16*, 127 (1913).

p. 176. Zu Anm. 4: C. BIANCHI, Staz. sper. agr. ital., *14*, 680 (1912). Stark verdünnte Alkalien: TH. BOKORNY, Arch. Zellforsch., *7*, 1 (1911).

p. 177. Bacterien: TRILLAT u. FONASSIER, Compt. rend., *155*, 1184 (1912). Pilze: BOKORNY, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg., *52*, 2867 (1912); Zentr. Bakt. II, *37*, 168 (1913). Keimende Samen: BOKORNY, Biochem. Ztsch., *50*, 37 (1913). Alkalitoleranz von Eucalyptus: LOUGHRIDGE, Botan. Zentr., *122*, 60 (1913).

p. 179. Wirkung kolloider Silberhalogenide: O. GROS, Arch. exp. Pathol., *70*, 375 (1912).

p. 180. Zink: JAVILLIER, Compt. rend., *155*, 1551 (1912). CH. LEPIERRE, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 359 (1913).

p. 181. Lies Zeile 14: „bekannt". — Beryllium: JAVILLIER, Compt. rend., *156*, 406 (1912). LEPIERRE, Ebenda, p. 409. Stimulation durch Ammoniakalaun: O. LOEW, Chem.-Ztg., *37*, 61 (1913). Cadmium: CH. LEPIERRE, Compt. rend., *156*, 258 (1913).

p. 182. Hefe: TH. BOKORNY, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg., *53*, 223 (1913). Für Pilze: BOKORNY, Zentr. Bakt. II, *37*, 168 (1913). Keimende Samen: Biochem. Ztsch., *50*, 1 (1913). Viele Angaben über Schwermetalle.

p. 183. Mangan: G. BERTRAND, Bull. Sci. Pharm. (1912), p. 321; Ztsch. Ver. Deutsch. Zuckerindustr. (1913), p. 35; Ann. Inst. Pasteur, *27*, 241 (1912). WILCOX u. KELLEY, Hawai. Exp. Stat. Bull., *28* (1912). VARVARO, Staz. sper. agr. ital., *45*, 917 (1912).

p. 184. Zu Anm. 4: Wurzeln: E. HOUTERMANS, Sitz.ber. Wien. Ak., *121*, I, 801 (1912).

p. 187. Sublimatwirkung auf Bacterien: STEIGER u. DÖLL, Ztsch. Hyg., *73*, 324 (1913).

p. 188. Zu Anm. 15: AGULHON, Compt. rend., *155*, 1186 (1912); *156*, 162 (1913). BECQUEREL, Ebenda, *156*, 164 (1913). STOKLASA, Ebenda, p. 153 (1913). ACQUA, Arch. di farm., *11* (1912). LEPIERRE, Compt. rend., *156*, 1179 (1913).

p. 189. Radiumemanation hemmt Keimlingswachstum: H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *121*, I, 833 (1912). Stimulation durch Radiumstrahlen: J. STOKLASA, Compt. rend., *155*, 1096 (1912); Chem.-Ztg., *36*, 1382 (1912); Botan. Zentr., *122*, 181 (1913). DOUMER, Ebenda. PETIT u. ANCELIN, Compt. rend., *156*, 903 (1913). BECQUEREL, Ebenda, p. 164 (1913). Schwach bactericide Wirkung: L. ARZT u. KERL, Wien. klin. Woch.schr., *26*, 530 (1913). — Mesothorium: FR. KAHN, Münch.

med. Woch.schr. (1913), p. 454. P. Hertwig, Arch. mikroskop. Anat., *81*, 173 (1913).

p. 192. Steigerung des Bodenertrages durch Schwefel: B. Heinze, Die Naturwiss. (1913), p. 111.

p. 193. Chlor, Brom: Bokorny, Zentr. Bakt. II, *37*, 168 (1913). Arcichovskij, Ebenda, p. 333. Fluor: Bokorny, Biochem. Ztsch., *50*, 55 (1913).

p. 194. Fleckenbildung auf Blättern nach Bordarreichung, und Stimulation durch sehr kleine Bormengen: E. Haselhoff, Landw. Versuchsstat., *79—80*, 399 (1913).

p. 200. Entgiftung von Alkohol durch Adsorption bei Eiweißgegenwart: A. Fischer, Biochem. Ztsch., *52*, 60 (1913). M. Verworn, Die Narkose (Jena 1912). H. Winterstein, Biochem. Ztsch., *51*, 143 (1913). Br. Kisch, Ztsch. Biol., *60*, 399 (1913). — Zu Anm. 8: Kramer, Journ. exp. Med., *17*, 206 (1913). Choquard, Ztsch. Biol., *60*, 101 (1913). Vernon, Brit. Med. Journ. (1912), p. 790. Narkotica-Kombinationen: Bürgi, Ztsch. allgem. Physiol., *14*, 65 (1912). Kochmann, Ztsch. exp. Pathol., *12*, 1 (1913). Zorn, Ebenda, p. 529.

p. 201. Th. Bokorny, Biochem. Ztsch., *50*, 87 (1913); Zentr. Bakt. II, *37*, 168 (1913). E. G. Sottile, Gazz. osped. e clin. (1912), Nr. 90. Kombination von Salzlösungen und Anästheticis: Lillie, Amer. Journ. Physiol., *31*, 255 (1913).

p. 202. Aufnahme von Petroleum durch Wurzeln hindert die Wasserabsorption, ist aber nicht direkt giftig. Kryž, Ztsch. f. Pflanzenkrankh., *19*, 449 (1909).

p. 203. Organische Säuren: Bokorny, Biochem. Ztsch., *50*, 49 (1913). Coppin, Biochem. Journ., *6*, 416 (1912). Cook u. Taubenhaus, Del. Exp. Sta. Bull., *97* (1913).

p. 204. Guanidin wird durch Asparagin entgiftet, durch Nitrat verstärkt. Schreiner u. Skinner, Bull. Torr. Bot. Club, *39*, 535 (1913).

p. 205. Phenol, Adsorption. Küster, Zentr. Bakt. I, *54*, 135 (1912); Ztsch. Hyg., *73*, 205 (1912). Cooper, Biochem. Journ., *6*, 362 (1912).

p. 206. O. Schreiner u. Skinner, Botan. Gaz., *54*, 31. Skinner (1912), p. 245, fanden Cumarin durch Phosphat paralysiert, Vanillin durch Ammoniak, Chinon durch Kali.

p. 207. Photodynamische Wirkungen: A. Reitz, Zentr. Bakt. I, *45*, 270 (1908). B. Hannes, Diss. (München 1909).

p. 208. Parallelismus von quellungsfördernden und wachstumsfördernden Wirkungen organischer Basen: Borowikow, Biochem. Ztsch., *50*, 119 (1913). Wirkung auf Pilze: Th. Bokorny, Zentr. Bakt. II, *37*, 168 (1913).

p. 209. Tabakrauch: A. Purkyt, Sitz.ber. Wien. Ak., *121*, I, 737 (1912).

p. 210. Chromogene Bacterien: Lasseur u. Thiry, Compt. rend., *156*, 167 (1913).

p. 211. Säuren und Kugelhefebildung: G. E. Ritter, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 351 (1913).

p. 212. Zu Anm. 5: M. Munk, Mycol. Zentr., *1*, 388 (1912).

p. 213. Riesenzellenbildung bei Aspergillus fumigatus bei Säureanhäufung: C. Wehmer, Ber. Botan. Ges., *31*, 257 (1913).

p. 214. Farbstoffbildung bei Haematococcus: H. C. Jacobsen, Fol. microbiol., *1* (1912).

p. 216. Borsäurewirkung auf Cucumis: J. Dewitz, Biol. Zentr., *33*, 10 (1913).

p. 219. Saponin und andere Stoffe: M. Morse, Journ. exp. Zool., *13*, 471 (1913), wirken bei Cerebratulus auf die Eientwicklung, Ammoniak am besten bei Arbacia nach J. Loeb, Ebenda, p. 577.

p. 221. Zu Anm. 7: G. Hertwig, Ebenda, *81*, 88 (1913).

p. 226. Gültigkeit des Energiemengengesetzes für den negativen Chemotropismus von Wurzeln: Th. M. Porodko, Ber. Botan. Ges., *31*, 88 (1913).

p. 229. Zeile 21 von unten lies: „reagierte".

p. 230. Zu Anm. 4: Th. Vieweger, Arch. Biolog., *27*, 723 (1913).

p. 235. Variabilität der Bacterien: Ph. Eisenberg, Zentr. Bakt. I, *63*, 305 (1912). „Mutationen" bei Schimmelpilzen nach Darreichung von p-Oxybenzoesäure und anderen Stoffen: H. J. Waterman Ztsch. Gär.phys., *3*, 1 (1913). Individuelle Differenzen in der Entwicklung höherer Pflanzen: Koriba, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *27* (1909).

p. 249. In der Struktur der l-Isorhamnose, am Schluß der Seite, ist die endständige Gruppe (OH) im Drucke ausgefallen und zu ergänzen.

p. 254. Zu Anm. 6: Michaelis u. Rona, Biochem. Ztsch., *49*, 232 (1913).

p. 255. Caramelisierung unter Bildung einer maltolartigen Substanz, die eine rote Eisenreaktion gibt: A. Backe, Compt. rend., *150*, 510 (1910).

p. 257. Zu Anm. 11: Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend., *156*, 233 (1913).

p. 261. Zu Anm. 3: J. Bang, Biochem. Ztsch., *49*, 1 (1913). Z. Hatta, Ebenda, *52*, 1 (1913).

p. 269. Umlagerung von l-Arabinose in l-Ribose in alkalischer Lösung bei 70°: W. A. van Ekenstein u. Blanksma, Chem. Weekbl., *10*, 213 (1913). — Zu Anm. 2: Spektroskopische Methode: E. Pinoff u. Gude, Chem.-Ztg., *37*, 621 (1913).

p. 277. Synthetische Aminoglucoside aus d-Glucosamin: J. C. Irvine u. Hynd, Journ. Chem. Soc., *103*, 41 (1913).

p. 278. Mannit, Schwefelsäureester. W. R. Bloor, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 784 (1913). Emulsin und Glucoside: G. Zemplén, Ztsch. physiol. Chem., *85*, 414 (1913).

p. 279. Glucosidsynthese: Bourquelot, Hérissey u. Bridel, Soc. Biol., *73*, 641 (1912). Bourquelot u. Bridel, Compt. rend., *155*, 523 (1912); *156*, 491, 643, 827, 957, 1104, 1264 (1913); Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 110, 145, 285, 335 (1913). — Reduktion der Acetobromglucose zu Glucal:

```
        HC═════CH
        |       |
HO · HC—O—C · CH₂OH
```

E. Fischer u. Zach, Sitz.ber. Berlin. Ak. (1913), p. 311.

p. 280. Synthetische Terpen-β-Glucoside: Hämäläinen, Biochem. Ztsch., *49*, 398; *50*, 209 (1913); Skand. Arch. Physiol., *23*, 297 (1910).

p. 285. Absorption von Rohrzucker durch Tierkohle: W. B. Clark, Journ. Soc. Chem. Ind., *32*, 262 (1913).

p. 287. Zu Anm. 5: Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend., *156*, 468 (1913). A. Jolles, Naturf. Vers. Münster (1912), II, *1*, 132, benützt zur Bestimmung der Saccharose neben Hexosen das Inaktivwerden der reduzierenden Zucker in $^n/_5$ Alkalilösung nach 24stündigem Stehen bei 37°. — Zu Anm. 5: Y. Dahlström, Chem.-Ztg., *36*, 437 (1913).

p. 289. Gentiobiose: G. Zemplén, Ztsch. physiol. Chem., *85*, 399 (1913).

p. 290. Viscosität und Leitfähigkeit von Raffinoselösungen: Washburn u. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 750 (1913). — Z. 17 lies: „Emulsin" statt „Emulsion".

p. 294. Huminstoffe aus Zucker und Polypeptiden: Maillard, Compt. rend., *156*, 1159 (1913).

p. 295. Kolloidbestimmung in Ackererde durch Farbstoffadsorption: M. Gorski, Ztsch. landw. Versuchswes., *15*, 1201 (1912).

p. 297. Nach Zellner, Monatsh. Chem., *34*, 321 (1913), enthält Armillaria mellea 10% Mannit, Lactaria piperata davon 15%. Pholiota squarrosa 1% Trehalose.

p. 298. Viel Trehalose in Boletus edulis fanden E. Winterstein, Reuter u. Korolew, Landw. Versuchsstat., *79/80*, 541 (1913).

p. 300. Tierische und pflanzliche Glykogene zeigen gewisse Differenzen in Opalescenz, Jodreaktion und Fermenthydrolyse nach R. V. Norris, Biochem. Journ., *7*, 26 (1913).

p. 310. Mannitferment: E. Dubourg, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 923 (1913).

p. 314. Ameisensäure: Fincke, Biochem. Ztsch., *51*, 253 (1913). Acetate, Formiate, Erkennung: L. Bonnes, Bull. Sci. Pharm., *20*, 99 (1913). Bac. typhi und paratyphi auf Glucose, Mannit und Dulcit: Fr. Ditthorn, Zentr. Bakt. I, *67*, 497 (1913). Für Bac. coli commune ist Glucose besser als Mannit und Milchzucker nach B. Klein, Zentr. Bakt. I, *63*, 321 (1912).

p. 316. A. Guilliermond, Les Levures (Paris 1912).

p. 322. Alkoholbestimmung mittels der Permanganatmethode: Barendrecht, Ztsch. analyt. Chem., *52*, 167 (1913). Bichromatmethode: Nicloux, Soc. Biol., *74*, 267 (1913). Mikrochemischer Nachweis als Alkylsulfothiocarbonat mit Schwefelkohlenstoff und 40% KOH eingedunstet: J. Ferrer, Ann. Soc. Espagn. fis. quim., *10*, 105 (1913).

p. 325. Flüchtige Säuren: A. Fernbach, Compt. rend., *156*, 77 (1913). A. Osterwalder, Zentr. Bakt. II, *38*, 8 (1913). — Zu Anm. 1: Kostytschew, Ztsch. physiol. Chem., *85*, 408 (1913).

p. 329. Auch die bei Chloroform- oder Ätherbehandlung aus den Zellen austretenden Tropfen enthalten Zymase, was zur Zymasegewinnung benutzt werden kann: S. Giglioli, Atti Soc. Ital. Progr. Sci., *5*, 864 (1912).

p. 330. Papain hemmt: H. van Laer, Zentr. Bakt. II, *37*, 529 (1913).

p. 331. Zu Anm. 4: Bestätigung der obigen Gleichung Hardens bei Euler u. Johansson, Ztsch. physiol. Chem., *85*, 192 (1913). Kofermentwirkung toter Hefezellen: E. Moufang, Woch.schr. f. Brauerei, *30*, 113 (1913). Dioxyaceton-Phosphorsäureester: Lebedew, Ztsch. physiol. Chem., *84*, 305 (1913).

p. 333. Der Energieverbrauch von Hefe ist nach RUBNER, Sitz.ber. Berlin. Ak. (1913), p. 232, 58mal so groß wie beim Menschen, 157mal so groß wie beim Pferd und 3mal so groß wie bei der Maus. Die Oberfläche einer Hefezelle beträgt etwa 3 qμ. Pro Stunde und qm Zelloberfläche werden bei 30° 5,59 g, bei 38° 8,38 g Zucker verbraucht. RUBNER, Arch. Anat. u. Physiol., Phys. Abt. (1912), Suppl.-Bd. *1*.

p. 334. Zu Anm. 3: Kritik: LEBEDEW, Ber. Chem. Ges., *46*, 850 (1913). — Zu Anm. 6: S. LVOFF, Ber. Botan. Ges., *31*, 141 (1913), nimmt primär Austritt von Wasserstoff aus Zucker an. Atmungspigmente hemmen die Gärung nach PALLADIN u. LVOFF, Ztsch. Gär.phys., *2*, 326 (1913).

p. 335. Aldehydbildung im Macerationssaft von Hefe bei Gegenwart von Phosphat und Äther; E. BUCHNER, Ber. Chem. Ges., *46*, 1972 (1913).

p. 336. Zusätze von Kolloiden und Suspensionen fördern durch Erleichterung des Entweichens der Kohlensäure: N. L. SÖHNGEN, Fol. microbiol., *2* (1913).

p. 338. Hemmung durch Cyclamin: J. LUNDBERG, Ztsch. Gär.phys., *2*, 223 (1913). Hemmende Wirkung der aus Atmungschromogenen entstehenden Pigmente wie des Pigmentes aus Rübensaft: PALLADIN u. LWOW, Bull. Ac. Sci. St. Pétersb. (1913), p. 241.

p. 340. Milchsäuremikroben: C. GORINI, Zentr. Bakt. II, *37*, 452 (1913). L. A. ROGERS u. DAVIS, U. S. Dept. Agric., *154*, 1 (1912). Lactobacillen: CHR. BARTHEL, Ztsch. Gär.phys., *2*, 193 (1913). Farbstoffbildner: M. L. FOSTER, Journ. Amer. Chem. Soc., *53*, 597 (1913). Bulgaricus: BELONOWSKI, Milchwirtsch. Zentr. (1912), p. 447. Milchsäurebildung durch Essigbacterien: A. OSTERWALDER, Zentr. Bakt. II, *37*, 353 (1913).

p. 342. Photolyse: EULER u. RYD, Biochem. Ztsch., *51*, 97 (1913). Milchsäurebestimmung: ISHIHARA, Ebenda, *50*, 468 (1913). DAPPER, Ebenda, *51*, 398 (1913).

p. 345. Zu Anm. 10: AD. LOEB, Biochem. Ztsch., *50*, 451 (1913). GRIESBACH, Ebenda, p. 457. Methylglyoxalverarbeitung: C. NEUBERG, Ebenda, *49*, 502; *51*, 484 (1913).

p. 346. Wirkung des Kreidezusatzes auf den Fortgang der Gärung: MAKRINOFF, Zentr. Bakt. II, *37*, 609 (1913).

p. 348. Viscosaccharase: Auch BEIJERINCK, Fol. microbiol., *1*, 377 (1912). — Zu Anm. 12: G. TROILI-PETERSSON, Zentr. Bakt. II, *38*, 1 (1913).

p. 355. Vorbehandlung mit Rohrzucker steigert die invertierende Wirkung der Hefe, während die Gärkraft abnimmt: H. EULER u. JOHANSSON, Ztsch. physiol. Chem., *84*, 97 (1913).

p. 356. Ammoniakbehandlung schädigt Invertin nicht: TH. PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *84*, 408; *85*, 225 (1913). NO-Behandlung: PANZER, Ebenda, *85*, 392 (1913).

p. 358. MICHAELIS u. MENTEN, Biochem. Ztsch., *49*, 333 (1913), finden die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils proportional der Konzentration der vorhandenen Menge der Ferment-Saccharoseverbindung, deren Dissoziationskonstante bestimmbar ist.

p. 360. Zu Anm. 5: KOPACZEWSKI, Compt. rend., *156*, 918 (1913).

p. 362. Gewöhnung an Lactose erfolgt nicht sprunghaft: J. KLEIN, Dissert. (Bonn 1912).

p. 367. Zu Anm. 1: W. BILTZ u. TRUTHE, Ber. Chem. Ges., *46*, 1377 (1913).

p. 368. F. ANDO, Chem.-Ztg., *36*, 1226 (1912). Kojidiastase wirkt noch in 70 % Alkohol. Gegenwart von Säure und Neutralsalz fördert, über 0,1 % erzeugt hingegen nur Hemmung. Mangansalze beschleunigen, alkalische Reaktion hemmt mit Ausnahme von K_2HPO_4.

p. 369. Kojidiastase soll nach G. KITA, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 220 (1913), vielleicht bis zu Glucose abbauen, ohne daß eine besondere Maltase beteiligt ist. NaCl schützt vor hohen Temperaturen mehr als Maltodiastase. Bei konzentrierten Fermentlösungen treten Hemmungswirkungen schwächer ein als bei verdünnten. 1 Teil auf 500 Teile Stärke verzuckert 64 % nach K. RIEMER, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *9*, 206 (1913).

p. 372. H. PRINGSHEIM, Mitteil. deutsch. landw. Ges. (1912). LÖHNIS u. GRANT LOCHHEAD, Zentr. Bakt. II, *37*, 490 (1913). G. MC BETH u. SCALES, Wash. Bur. Plant. Ind. Bull., *266* (1913).

p. 373. Phytobacter lycopersicum, der Erreger der Tomatenfäule, löst die Mittellamellen auf: J. GROENEWEGE, Zentr. Bakt. II, *37*, 16 (1913).

p. 375. Zu Anm. 10: G. MC BETH u. SCALES, Wash. Bur. Plant. Ind. Bull., *266* (1913). W. DACZEWSKA, Bull. Soc. bot. Genève (2), *4*, 255 (1912), findet, daß die Braunfärbung hauptsächlich von den Sporen und Mycelien herrührt, während die Zersetzungsprodukte der Cellulose farblos sind.

p. 377. Chemische Substratzusammensetzung und Temperaturoptimum für Mucor Rouxii: DURANDARD, Compt. rend., *155*, 723 u. 1026 (1912).

p. 380. WATERMAN, Fol. microbiol., *1*, 422 (1912), nennt „Plastisches Äquivalent" die Prozente an Kohlenstoff, welche sich innerhalb einer gewissen Zeit anhäufen; „Atmungsäquivalent" die Prozente an Kohlenstoff, welche innerhalb einer gewissen Zeit veratmet werden. Das Atmungsäquivalent für Bernsteinsäure ist sehr groß. Auch die Konzentration ist von Einfluß.

p. 383. Zu Anm. 3: Zuckerbildung aus Valeriansäure und Heptylsäure im Tierkörper: RINGER, Journ. Biol. Chem., *14*, 43 (1913). Verarbeitung von Benzin, Petroleum, Paraffinen durch verschiedene Mikroben, auch Mycobacteriumarten: N. L. SÖHNGEN, Zentr. Bakt. II, *37*, 595 (1913). Es werden 8 mg Paraffin in 24 Stunden pro 2 qdm Oberfläche bei 28° verarbeitet. Die Produkte sind Kohlensäure und Wasser. Fettsäuren treten wahrscheinlich als Intermediärprodukte auf.

p. 384. Milchsäureverarbeitung durch Bac. ethacetosuccinicus: MAZÉ, Compt. rend., *156*, 1101 (1913). Es findet Spaltung in Kohlensäure und Alkohol statt, wobei der Alkohol in Essigsäure übergeht. Mycoderma aceti bildet auf Milchsäure besonders Acetylmethylcarbinol.

p. 385. Carboxylase wirkt auch auf Oxyfumarsäure: P. MAYER, Biochem. Ztsch., *50*, 283 (1913). Chloroform stört Carboxylase im Gegensatze zur Zymase nicht: C. NEUBERG u. ROSENTHAL, Ebenda, *51*, 128 (1913). J. THOMPSON, Proceed. Roy. Soc., *86*, B, 1 (1913), fand, daß Bac. cloacae Citronensäure und Äpfelsäure verarbeitet. Die letztere ist nur aerob auszunützen. Die Produkte sind Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und etwas Alkohol. Citronensäure lieferte bei aerober Verarbeitung Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, anaerob auch Ameisensäure.

p. 386. Tuberkelbacillus wächst ohne Glycerin auf Kuhmilchserum: G. VALLETTI, Zentr. Bakt. I, *68*, 239 (1913).

p. 387. Pilze verarbeiten Saponine: SOLACOLU, Soc. Biol., *74*, 304 (1913). Zucker schützt Gallussäure erst bei 10 % Konzentration. Aspergillus zeigt vermehrte Tannasebildung bei steigender Tanninkonzentration: L. KNUDSON, Journ. Biol. Chem., *14*, 159 (1913).

p. 390. Glykogen bei Cyanophyceen: E. ZACHARIAS, Botan. Ztg. (1907), *II*, 265.

p. 393. Nach ARTARI, Jahrb. wiss. Botan., *52*, 410 (1913), gilt für die Eignung bei Euglenia Ehrenbergii die Reihe Glucose $>$ Saccharose, Galactose, Fructose, Maltose $\geqq$ Dextrin, Mannit, Arabinose, Lactose $>$ Inulin, Glykogen, Xylose.

p. 396. PH. DE VILMORIN u. LEVALLOIS, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 294 (1913), fanden für verschiedene Maissorten an reduzierendem Zucker 0,8 bis 4,75 %, an Saccharose 0,2 bis 10 %.

p. 406. Die Adsorption von NaOH durch Stärke ist um so größer, je mehr Salz gegenwärtig ist. Ebenso ist es bei Bariumhydroxyd. Ammoniumchlorid ist unwirksam hierbei. Baryt wird stärker adsorbiert als Natronlauge. A. RAKOWSKI, Koll. Ztsch., *12*, 128 (1913).

p. 408. Zu Anm. 11: GERBER, Soc. Biol., *72*, 1002 (1912). DURIEUX, Bull. Soc. Chim. Belg., *27*, 90 (1913).

p. 413. Molekulargröße von Dextrinen: BILTZ u. TRUTHE, Ber. Chem. Ges., *46*, 1377 (1913).

p. 414. Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse durch Salpetersäure: DOROSCHEWSKI u. RAKOWSKI, Chem. Zentr. (1907), *II*, 1325.

p. 417. Zu Anm. 1: E. SCHWARZ, Ztsch. ges. Brauwes., *36*, 85 (1913). A. FREI, Landw. Versuchsstat., *72*, 161 (1910).

p. 423. Zeile 5 von unten lies statt: „Daß bei der Hefegärung Acetaldehyd", richtig: „Daß wie bei der Hefegärung. Acetaldehyd . . ." Daß die anaerobe Atmung von Samenpflanzen nicht einfach mit Zymasegärung identisch ist, zeigt KOSTYTSCHEW, Ber. Botan. Ges., *31*, 125 (1913), durch den Hinweis darauf, daß der Quotient Kohlensäure : Alkohol alle möglichen Werte annehmen kann. Bei Blättern ist etwa die Hälfte der Kohlensäure durch Zymase abgespalten.

p. 434. Zu Anm. 3: PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *85*, 292 (1913).

p. 437. Zu Anm. 3: Dieselben, Journ. Physiol. et Pathol. gén., *15*, 24 (1913).

p. 438. Salzsäurebehandlung macht unwirksam, Ammoniak stellt bis zu einem gewissen Grade die Wirksamkeit wieder her. Ammoniakgas schädigt Diastase nicht: PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *84*, 161; *85*, 97 (1913). Freies Jod schädigt, aber nicht alle Diastasepräparate gleich: C. GERBER, Soc. Biol., *72*, 1116 (1912). Wasserstoffperoxyd 1 : 8000 hemmt Ficusdiastase; 40 : 1000 die Diastase aus Broussonetiamilchsaft: GERBER, Ebenda, p. 946.

p. 442. Achroodextrin und Erythrodextrin: W. BILTZ, Ber. Chem. Ges., *46*, 1532 (1913). Die Verzuckerungsgeschwindigkeit ist bei dem ersteren kleiner als bei Erythrodextrin.

p. 448. Zu Anm. 2: GATIN, Soc. Biol., *64*, 903 (1908).

p. 451. Enzymatische Stärkekondensation erfolgt nach PANTANELLI u. FAURE, Acc. Linc. Roma, *19*, I, 389 (1910), durch ein spezielles synthetisches Enzym. Aspergillus Oryzae enthält Diastase und jenes synthetische Enzym. Das letztere ist am besten bei alkalischer Reaktion wirksam.

p. 456. Zu Anm. 4: BRIDEL, Compt. rend., *156*, 627 (1913); Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 392 (1913).

p. 468. Entwicklung der Reservestoffe in der Rübe: E. LEVALLOIS, Bull. Ass. Chim. Sucr., *30*, 517 (1913). STROHMER, Österr.-ungar. Ztsch. Zuckerindustr., *42*, II, 12 (1913).

p. 487. Verteilung der Stärke in den Blättern der Leguminosen: H. KLENKE, Diss. (Göttingen 1912).

p. 488. Stärke und Zucker in absterbenden Laubblättern: TH. SCHMIDT, Diss. (Göttingen 1913).

p. 492. Persea gratissima, E. POZZI-ESCOT, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 400 (1913). Fruchtfleisch enthielt 80,27 % Wasser und 1,34 % Zucker. Citrusfrüchte, Zuckergehalt: H. D. GIBBS u. AGCOILI, The Philippine Journ. Sci., *7*, A, 403 (1912). Citrus lima enthielt 0,5 % reduzierenden Zucker und keine Saccharose, Madarinenmark enthielt 4,61 % Saccharose und 1,94 % reduzierenden Zucker.

p. 493. Reifung von Florida-Orangen: A. MC DERMOTT, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 834 (1913). In der Schale Invertin. Zuckergehalt steigt bis 6,9 %.

p. 495. Parasitismus von Striga. Bei einer Art ähnliche Verhältnisse wie bei Tozzia wahrscheinlich. E. HEINRICHER, Ber. Botan. Ges., *31*, 238 (1913). — Letzte Zeile lies: „Stärkekörnern".

p. 505. Manna von Fraxinus Ornus: G. B. ZANDA, Arch. farm. sper., *15*, 66 (1913).

p. 529. Zu Anm. 1: H. FISCHER, Sitz.ber. Ges. Naturforsch. Freunde Berlin (1912), p. 517. E. MITSCHERLICH fand bei Kohlensäureddngung mittels Begießen mit kohlensäuregesättigtem Wasser keine Erhöhung des Ertrages bei Hafer. MITSCHERLICH, Landw. Jahrb., *39*, 157 (1910).

p. 550. Mikrochemie der Chromatophoren: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (Berlin 1913), p. 461.

p. 556. Anmerkungen, Zeile 7, lies statt (1804): (1844).

p. 575. Magnesiumverbindung des Mesoporphyrins: J. ZALESKI, Ber. Chem. Ges., *46*, 1687 (1913). Phonoporphyrin aus Hämin: O. PILOTY u. FINK, Ber. Chem. Ges., *46*, 2020 (1913). Entsteht neben Mesoporphyrin bei der Jodwasserstoffbehandlung.

p. 621. Zeile 10 von unten, lies richtig: „Öleinschlüsse".

p. 625. Zeile 20 lies: „Nitrosoverbindungen".

p. 628. Zeile 24 lies: „haben" statt „hat".

p. 671. Anm. 4 lies: DEVAUX statt DEVAUY.

p. 686. Zeile 18 lies richtig: „Sägemehl".

p. 691. Zeile 16 lies richtig: „Coniferylalkohol".

p. 700. Zeile 11 von unten lies statt (**6**): (**8**).

p. 706. Zeile 23 lies richtig: „variifolium".

p. 751. Zeile 14 von unten, lies richtig: „Holzgewächse".








FOSTE. LÜDDECKE. BÖHNISCH & Co
GROSSBUCHBINDEREI, LEIPZIG